

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Method of selectively depositing a metal film

Method of selectively depositing a metal film

Patent Number: US6013575

Publication date: 2000-01-11

Inventor(s): ITOH HITOSHI (JP)

Applicant(s): TOKYO SHIBAURA ELECTRIC CO (JP)

Requested Patent: DE19627017

Application Number: US19960674812 19960703

Priority Number(s): JP19950172480 19950707

IPC Classification: H01L21/4763

EC Classification: H01L21/285B4H2, H01L21/768C4B

EC Classification: H01L21/285B4H2; H01L21/768C4B

Equivalents: JP9022896, KR236626

Abstract

The present invention provides a method of selectively depositing a metal film in an opening of an insulating layer formed on a semiconductor substrate, the opening exposing a surface of at least one of a metal layer, a semiconductor layer, and a semiconductor substrate, the method including the steps of exposing a surface of insulating layer and the substrate surface to a gas plasma which consists of at least one of an inert gas and hydrogen, exposing the insulating layer to a gas containing halogen atoms other than fluorine atoms, and selectively depositing a metal film in the opening of the insulating layer.

THIS PAGE BLANK (USPTO)



⑯ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift

⑯ DE 196 27 017 A 1

⑯ Int. Cl. 6:

H 01 L 21/283

H 01 L 21/441

DE 196 27 017 A 1

⑯ Aktenzeichen: 196 27 017.0
 ⑯ Anmeldetag: 4. 7. 96
 ⑯ Offenlegungstag: 9. 1. 97

⑯ Unionspriorität: ⑯ ⑯ ⑯

07.07.95 JP P 7-172480

⑯ Anmelder:

Kabushiki Kaisha Toshiba, Kawasaki, Kanagawa, JP

⑯ Vertreter:

Hoffmann, Eitie & Partner Patent- und
Rechtsanwälte, 81925 München

⑯ Erfinder:

Itoh, Hitoshi, Tokio/Tokyo, JP

⑯ Verfahren zur selektiven Ablagerung eines Metallfilms

⑯ Die vorliegende Erfindung stellt ein Verfahren zur selektiven Ablagerung eines Metallfilms in einer Öffnung einer Isolierschicht zur Verfügung, die auf einem Halbleitersubstrat vorgesehen ist, wobei die Öffnung eine Oberfläche zumindest entweder einer Metallschicht, einer Halbleiterschicht oder eines Halbleitersubstrats freilegt, wobei das Verfahren folgende Schritte umfaßt: Aussetzen einer Oberfläche der Isolierschicht und der Substratoberfläche einem Gasplasma, welches zumindest entweder aus einem Inertgas oder Wasserstoff besteht, Aussetzen der Isolierschicht einem Gas, welches Halogenatome mit Ausnahme von Fluoratomen enthält, und selektives Ablagern eines Metallfilms in der Öffnung der Isolierschicht.

DE 196 27 017 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur selektiven Ablagerung eines Metallfilms, und betrifft insbesondere ein Verfahren, bei welchem ein guter elektrischer Kontakt mit einer unter dem Metallfilm liegenden Schicht erzielt wird, sowie eine hohe Selektivität des Wachstums des Metallfilms.

Ein hoher Integrationsgrad von Halbleitervorrichtungen wurde durch die Miniaturisierung von Bauelementen der Vorrichtungen erreicht. Allerdings traten beim Herstellungsverfahren für derartige Halbleitervorrichtungen verschiedene Probleme auf, die nachstehend erläutert sind. Beispielsweise beim Verdrahtungsvorgang wurde die Breite der Verdrahtung klein, infolge einer Verkleinerung aufgrund geänderter Designregeln entsprechend der Miniaturisierung, und es erhöhte sich das Streckungsverhältnis (Tiefe/Breite eines Kontaktloches) eines Kontaktlochs zum Verbinden einer oberen Verdrahtungsschicht mit einer unteren Verdrahtungsschicht. Wenn eine Schicht aus einer Al-Si-Cu-Legierung in einem Kontaktloch unter Verwendung des üblichen Sputterverfahrens erzeugt wurde, wurde die Ausbildung einer verlässlichen Verdrahtung schwierig, da am Boden des Kontaktloches die Verdrahtung Risse aufweisen oder sogar brechen kann.

Als Verfahren zur Lösung des aufgrund des hohen Streckungsverhältnisses eines derartigen Kontaktlochs auftretenden Problems werden einige Verfahren vorgeschlagen, bei welchen ein leitfähiges Verdrahtungsmaterial das Kontaktloch einbettet und dann flach ausgebildet wird. Als ein derartiges Verfahren ist die selektive chemische Dampfablagerungstechnik (CVD: Chemical Vapor Deposition) bekannt, bei welchem selektiv ein Metallfilm beispielsweise aus Wolfram (W) nur in dem Kontakt ausgebildet wird. Diese Technik ist deswegen bedeutsam, da selbst bei einem tiefen Kontaktloch ein Metallfilm vom Boden des Kontaktloches aus wachsen kann.

Das selektive CVD-Verfahren wird nachstehend erläutert.

Ein Isolierfilm wird auf einem Halbleitersubstrat ausgebildet, auf welchem eine Halbleitervorrichtung oder ein Halbleiterelement ausgebildet werden soll, und wenn ein Kontaktloch zur Herstellung einer elektrischen Verbindung durch reaktives Ionenätzen (RIE) geöffnet wird, so bildet sich eine durch RIE beschädigte Schicht am Boden des Kontaktloches aus. Der Grund für die Ausbildung einer derartigen, durch RIE beschädigten Schicht ist folgender.

Nachdem ein Photolack aufgebracht und ein gewünschtes Muster auf dem Isolierfilm durch ein optisches Belichtungsverfahren hergestellt wurde, wird das Kontaktloch unter Verwendung eines RIE-Verfahrens dadurch geöffnet, daß die Abschnitte des Isolierfilms gefästzt werden, die nicht durch den Photolack geschützt sind. Wenn der Isolierfilm beispielsweise Siliziumoxid ist, dann wird eine Ätzung unter Verwendung einer Gasmischung durchgeführt, die Fluoratome enthält, beispielsweise CF₄.

Da bei diesem RIE-Verfahren ein Plasma verwendet wird, gelangen elektrische oder ionische Teilchen auf das Substrat. Rückstände des CH-Systems aus dem Photolack sowie F oder C, die aus dem Gasplasma stammen, bleiben am Boden des Kontaktloches zurück. Dann wird der an der Substratoberfläche verbliebene Photolack nach Öffnung des Kontaktloches entfernt. Das Entfernen des Photolacks wird gewöhnlich durch eine elektri-

sche Entladung unter Verwendung eines Sauerstoffgases durchgeführt, um den Photolack durch Einsatz eines Sauerstoffradikals (O[•]) zu veraschen. Auch der Boden des Kontaktloches wird bei diesem Veraschungsvorgang oxidiert. Eine durch RIE beschädigte Schicht wird infolge des RIE-Vorgangs und des Veraschungsvorgangs erzeugt.

Wenn eine durch eine RIE beschädigte Schicht am Boden des Kontaktloches vorhanden ist, erfolgt kein Wachstum des durch das selektive CVD-Verfahren erzeugten Metallfilms, da die durch RIE beschädigte Schicht als Isolierfilm wirkt. Daher muß die durch RIE beschädigte Schicht vor dem Wachstum des Metallfilms entfernt werden.

Es gibt ein Verfahren zur Entfernung einer durch RIE beschädigten Schicht durch eine naßchemische Bearbeitung mit HF und dergleichen. Nach der naßchemischen Bearbeitung wird jedoch das Substrat mit reinem Wasser gewaschen und in einer N₂-Atmosphäre getrocknet, und wird normalerweise der Atmosphäre ausgesetzt, wenn es zur Vorrichtung zur Durchführung der selektiven CVD befördert wird. Durch diesen Transport in der Atmosphäre wird erneut eine natürliche Oxidschicht auf der Oberfläche des Substrats erzeugt, obwohl eine reine Metallocberfläche oder eine reine Halbleiteroberfläche durch die naßchemische Bearbeitung freigelegt wurde. Wenn eine natürliche Oxidschicht vorhanden ist, verschlechtern sich die elektrischen Eigenschaften, da ein Metallfilm durch das natürliche Oxid aufwächst. Das Verfahren mit naßchemischer Bearbeitung wurde daher in der Praxis nicht eingesetzt.

Nach der Entfernung der durch RIE beschädigten Schicht und Freilegung der reinen Oberflächen muß daher ein Metallfilm auf der reinen Oberfläche hergestellt werden, ohne daß diese der Atmosphäre ausgesetzt wird.

Ein Beispiel für ein derartiges Verfahren ist in der japanischen Patentveröffentlichung (Kokai) Nr. 60-96931 (Dokument 1) beschrieben. Bei diesem Verfahren wird selektiv W ausgebildet, nach Freilegen mit einem Gasplasma, um die durch RIE beschädigte Schicht zu entfernen. Dieses Verfahren ist besonders wirksam, wenn ein Sputtervorgang bei der durch RIE beschädigten Schicht mit Argonionen, die von einer elektrischen Entladung erzeugt werden, oder mit Argon-Gas durchgeführt wird.

Allerdings erfolgt das Sputtern nicht nur am Boden des Kontaktloches, sondern auch auf der Oberfläche des Siliziumoxids. Beim Sputtern tritt das Phänomen auf, daß Atome mit niedrigem Gewicht zuerst gesputtert werden (selektives Sputtern). Bei einer Siliziumoxidschicht erfolgt zuerst das Sputtern von Sauerstoffatomen (O), und nach dem Sputtern sind an der Oberfläche zusätzliche Siliziumatome vorhanden, die nicht dem richtigen stöchiometrischen Verhältnis entsprechen. Dieses überflüssige Si erzeugt eine freie Bindung, und es kann keine selektive Ablagerung eines Metallfilms erzielt werden.

Der Mechanismus für die selektive Ablagerung eines W-Films, der einen derartiger Metallfilme darstellt, ist beschrieben in Ito et al, "Japanese Journal of Applied Physics, 30, Nr. 7, Seiten 1525 bis 1529 (1991)", (Dokument 2).

Wesentlich bei der selektiven Ablagerung ist, daß sich Elektronen zum WF₆ bewegen, welches von der Oberfläche des Substrats absorbiert wurde, und eine Absorption und Dissoziation beginnen, und hierdurch eine Kristallkeimbildungsschicht erzeugt wird. Die freie Bin-

dung des Si-Atoms weist ein ungepaartes Elektron auf, und wirkt als Elektronendonator, und daher erfolgt ein Wachstum von W auf der Oberfläche. Aus diesem Grund ist es schwierig, die selektive Ablagerung eines W-Films durch das Verfahren der japanischen Patentveröffentlichung (Kokai) Nr. 60-96931 durchzuführen.

Angesichts dieser Situation wird ein Verfahren zum Absättigen der auf einem Isolierfilm erzeugten freien Bindung in der japanischen Patentveröffentlichung (Kokai) Nr. 2-38568 (Dokument 3) vorgeschlagen. Bei diesem Verfahren wird nach Durchführung einer Plasmaätzung der behandelten Substratoberfläche durch Argon-gas und dergleichen zum Reinigen ein Substrat einer gewünschten Gasatomsphäre ausgesetzt, und wird die freie Bindung durch O, N, F oder OH abgesättigt. Daher wird ein guter Metallfilm ausgebildet.

Weiterhin wird in der japanischen Patentveröffentlichung (Kokai) Nr. 1-201938 ein Verfahren zur selektiven Ablagerung eines Metallfilms nach Atzung eines Öffnungsteils eines Kontaktloches vorgeschlagen, welches in einem Film aus Aluminiumoxid oder eine SiO₂-Schicht unter Verwendung eines Gasplasmas, welches Chlorid enthält, beispielsweise BC_l, ausgebildet wird.

Bei diesem Verfahren ist es möglich, den Kontaktwiderstand am Kontaktloch zu verringern, da der Isolierfilm, der an der Oberfläche des Kontaktlochs erzeugt wird, entfernt werden kann, ohne die Oberfläche des Aluminiumoxidfilms oder SiO₂-Schicht zu beschädigen, unter Verwendung eines chlorhaltigen Gases.

Allerdings haben die vorliegenden Erfinder herausgefunden, daß es schwierig ist, eine hohe Selektivität und einen guten Metallfilm zu erzielen, selbst wenn die voranstehend genannten Verfahren bei der selektiven CVD eingesetzt werden.

Bei der vorliegenden Erfindung wird zur Lösung der voranstehend geschilderten Probleme ein guter elektrischer Kontakt zwischen einem Metallfilm, der durch selektive CVD erzeugt wird, und dem darunterliegenden Abschnitt erzielt, beispielsweise einem Si-Substrat, am Boden des Kontaktloches, welches in dem Isolierfilm ausgebildet wird, und wird darüber hinaus eine hohe Selektivität des Metallfilms in Bezug auf den Isolierfilm zur Verfügung gestellt.

Die vorliegende Erfindung stellt ein Verfahren zur selektiven Ablagerung eines Metallfilms in einer Öffnung einer Isolierschicht auf einem Halbleitersubstrat zur Verfügung, wobei die Öffnung eine Oberfläche zumindest entweder einer Metallschicht, oder einer Halbleiterschicht, oder des Halbleitersubstrats freilegt, wobei das Verfahren folgende Schritte umfaßt: eine Oberfläche der Isolierschicht und der durch die Öffnung freigelegten Oberfläche wird einem Gasplasma ausgesetzt, welches aus zumindest entweder einem Inertgas oder Sauerstoff besteht; die Isolierschicht wird einem Gas ausgesetzt, welches Halogenatome mit Ausnahme von Fluoratomen aufweist; und in der Öffnung der Isolierschicht wird selektiv ein Metallfilm abgelagert.

Die Erfindung wird nachstehend anhand zeichnerisch dargestellter Ausführungsbeispiele näher erläutert, aus welchen weitere Vorteile und Merkmale hervorgehen. Es zeigt:

Fig. 1 eine Aufsicht und ein Diagramm zur Erläuterung des Grundprinzips der vorliegenden Erfindung;

Fig. 2 eine Aufsicht zur Erläuterung des Grundprinzips der Erfindung;

Fig. 3 ein Diagramm mit einer Darstellung der Beziehung zwischen der Anlaßtemperatur und der Menge an

übrigbleibendem Chlor;

Fig. 4 eine Aufsicht zur Erläuterung des Grundprinzips der vorliegenden Erfindung;

Fig. 5 eine Aufsicht auf eine Vorrichtung zur Durchführung des erfundungsgemäßen Verfahrens;

Fig. 6 eine Schnittansicht mit einer Darstellung des Vorgangs zur selektiven Herstellung eines W-Films bei einem ersten Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung;

Fig. 7 ein Diagramm der Abhängigkeit des Kontaktwiderstands von der Kontaktgröße, zur Verdeutlichung der Auswirkungen der ersten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung;

Fig. 8 ein Diagramm der Verdrahtungskurzschlußausbeute bei einer ersten Aluminiumschicht, um die Effekte der ersten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung zu verdeutlichen;

Fig. 9 eine Schnittansicht des selektiven Herstellungs-vorgangs für einen W-Film gemäß einer zweiten Ausführungsform der Erfindung;

Fig. 10 ein Diagramm der Abhängigkeit des Kontaktwiderstands von der Kontaktgröße zur Verdeutlichung der Auswirkungen der zweiten Ausführungsform;

Fig. 11 ein Diagramm mit einer Darstellung der Kurzschlußausbeute bei einer ersten Aluminiumschicht, zur Verdeutlichung der Auswirkungen bei der zweiten Ausführungsform der Erfindung;

Fig. 12 eine Teilansicht einer Vorrichtung, die bei einer dritten Ausführungsform der Erfindung eingesetzt wird;

Fig. 13 eine Schnittansicht des selektiven Herstellungs-vorgangs für einen W-Film gemäß der dritten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung; und

Fig. 14 eine Schnittansicht des selektiven Herstellungs-vorgangs für einen W-Film gemäß einer vierten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

Bevor die bevorzugten Ausführungsformen des erfundungsgemäßen Verfahrens beschrieben werden, erfolgt nachstehend eine eingehende Untersuchung der der Erfindung zugrundeliegenden Mechanismen.

Wie voranstehend erwähnt wird, nachdem ein Kontaktloch in einem Isolierfilm mittels RIE unter Verwendung eines Photolackmusters als Maske und nachfolgender Veraschung des belichteten Photolackmusters mit einem Sauerstoffplasma und dergleichen hergestellt wurde, eine durch RIE beschädigte Schicht oder eine Oxidschicht eines darunterliegenden Abschnitts am Boden des Kontaktloches erzeugt.

Wenn in diesem Zustand ein Substrat einer Plasmaatomsphäre aus einem Inertgas oder Wasserstoffgas ausgesetzt wird, werden die durch RIE beschädigte Schicht am Boden des Kontaktloches und die Oxidschicht des darunterliegenden Abschnitts durch den Sputtereffekt oder eine chemische Reaktion von Ionen oder Radikalen entfernt, die durch das Plasma erzeugt werden. Zu diesem Zeitpunkt wird auch die Oberfläche des Isolierfilms geflitzt, so daß sie aktiv wird. Insbesondere bei einem starken Sputtereffekt tritt an der Oberfläche des Isolierfilms ein hoher Gehalt an Silizium (Si) auf, und sind zahlreiche freie Bindungen vorhanden.

Wenn dieses Substrat einer Gasatomsphäre ausgesetzt wird, die kein Plasma ist und Halogenatome mit Ausnahme von Fluor enthält, wird die Oberfläche des Isolierfilms durch Verbindungen einschließlich der Wasserstoffatome oder durch versetzte Bestandteile der Verbindungen abgesättigt. Besonders gut lagern sich Halogenatome an der Oberfläche an, auf welcher die freien Bindungen vorhanden sind.

Da andererseits am Boden des Kontaktloches die durch RIE beschädigte Schicht und die Oxidschicht entfernt wurden, sind keine freien Bindungen vorhanden. Verbindungen, die Halogenatome enthalten, liegen daher in einem Zustand vor, in welchem die physikalische Absorption schwach ist.

Nachdem das Substrat durch die voranstehend geschilderten Vorgänge bearbeitet wurde, wird ein Metallfilm wie beispielsweise ein W-Film mittels CVD unter Verwendung eines Gases aus WF_6 und SiH_4 hergestellt. Die Absorption von WF_6 und SiH_4 an dem Isolierfilm wird durch die Verbindungen gesteuert, welche die Halogenatome enthalten, die zur Absättigung dienen, oder durch die Halogenatome auf dem Isolierfilm, und die Ablagerung von W-Teilchen auf dem Isolierfilm wird unterdrückt. Eine Substitutionsreaktion zwischen WF_6 und der Verbindung, welche das Halogenatom enthält, welches physikalisch absorbiert wird, wird gefördert und W wächst auf, mit hoher Selektivität, am Boden des Kontaktloches.

Der Mechanismus der hochselektiven CVD des Metallfilms gemäß der vorliegenden Erfindung wird von den Erfindern auf der Grundlage folgender Überlegungen und Erkenntnisse erläutert.

Zuerst wird ein Modell wie freie Bindungen von Si, die durch Chlor (Cl) abgesättigt werden, überlegt. Weiterhin wird jeweils die Stabilisierungsenergie des Cl-Si-Modells (vorliegende Erfindung), wobei freie Bindungen von Si durch Chloratome (Cl) abgesättigt werden, sowie für das F-Si-Modell (Stand der Technik) berechnet, bei welchem freie Bindungen von Si durch Fluoratome (F) abgesättigt werden, wenn WF_6 zuführt wird.

Fig. 1(a) zeigt eine Anordnung, wenn sich ein Molekül x_2 einem System eines Atoms x_1 annähert, welches durch ein Substratatom M abgesättigt ist.

In Fig. 1(a) ist das Atom M Silizium (Si), das Molekül x_2 ist WF_6 , und das Atom x_1 ist entweder Chlor oder Fluor. Die Bezeichnung "Cl-Si-F" wird in dem Fall verwendet, in welchem x_1 Chlor ist, und ein Symbol "F-Si-F" wird in jenem Fall verwendet, in welchem x_1 Fluor ist. WF_6 wird in diesen Symbolen durch ein F-Atom bezeichnet. Dies liegt daran, daß sich das W-Atom im Zentrum einer oktaedrischen Molekulanordnung befindet, und die Fluoratome (F) jeweils an den Spitzen des Oktaeders liegen, wodurch Fluor zuerst in Wechselwirkung tritt, wenn es sich an Cl-Si oder F-Si annähert.

Da sich Energiedaten bezüglich der Substratoberfläche des Systems Cl-Si-F ($x_1 = \text{Cl}$, $x_2 = \text{WF}_6$, und $M = \text{Si}$) und des Systems F-Si-F ($X_1 = \text{F}$, $x_2 = \text{WF}_6$, und $M = \text{Si}$) nicht ermitteln lassen, werden die Konstanten für SiCl , SiF , ClF und F_2 in der Gasphase zur Berechnung der Kombinationskoeffizienten von Si-Cl, Si-F, Cl-F und F-F verwendet. Die Daten wurden entnommen aus der JANF Thermo Table (Horikoshi Forschungsinstitut). Weiterhin wurde ein Morsepotential für Si-Cl, Si-F, Cl-F und F-F angenommen, und wurde die Energie des Gesamtsystems als Gesamtenergie jeder Kombination berechnet.

Als Beispiel ist die potentielle Energie des Systems Cl-Al-F ($x_1 = \text{Cl}$, $x_2 = \text{WF}_6$, und $M = \text{Al}$) in Fig. 1(b) gezeigt. Auf der Horizontalachse $R_{\text{Al}-\text{F}}$ ist die Entfernung von Al-F aufgetragen, und auf der Vertikalachse $R_{\text{M}-\text{Cl}}$ die Entfernung Al-Cl. Jede Linie in Fig. 1(b) ist eine Aquipotentiallinie. Aus Fig. 1(b) geht hervor, daß dort ein Potentialtopf vorhanden ist, in welchem die Energie minimal wird, wobei $R(\text{Al}-\text{F})$ etwa 1,8 Å beträgt, und $R(\text{Al}-\text{Cl})$ etwa 2,2 Å.

Fig. 2 zeigt Potentialkurven des Systems Cl-Si-F ($x_1 = \text{Cl}$, $x_2 = \text{WF}_6$, und $M = \text{Si}$) und des Systems F-Si-F ($x_1 = \text{F}$, $x_2 = \text{WF}_6$, und $M = \text{Si}$). Zusätzlich ist zu Vergleichszwecken in Fig. 2 auch die Energie für W-F dargestellt.

Wie aus Fig. 2 hervorgeht, reagiert das System F-Si-F leichter mit WF_6 als das System Cl-Si-F. Wenn daher freie Bindungen von Si durch F abgesättigt werden, erfolgt ein einfaches Aufwachsen von W, verglichen mit der Absättigung durch Cl. Diese Erläuterung stimmt mit den Versuchsergebnissen überein, die nachstehend erläutert werden.

Nachstehend wird ein Verfahren zur Herstellung eines Metallfilms gemäß der vorliegenden Erfindung erläutert, welches gegenüber dem im Dokument 3 geschilderten Verfahren Vorteile bietet.

Um eine durch RIE beschädigte Schicht am Boden des Kontaktloches zu entfernen, wird RIE unter Einsatz von BCl_3 verwendet. RIE mit BCl_3 wird 60 bis 120 Sekunden lang unter folgenden Bedingungen durchgeführt: 100 Sccm (Standard Kubikzentimeter pro Minute), ein Druck von 0,5 Pa, und eine RF-Ausgangsleistung von 100 W. Allerdings bleiben Chlor und Bor am Boden des Kontaktloches übrig, und wächst kein W auf. Daher erfolgt eine Wärmebehandlung des Substrats bei einer Temperatur von 200 bis 400° und eine Entfernung von Chlor an der Oberfläche des Metalls, und dann erfolgt ein Wachstum von W.

Um die Beziehung der Temperatur der Wärmebehandlung und der Chormenge zu untersuchen, die am Boden des Kontakts übrigbleibt, wird ein Al-Legierungsfilm über einem gesamten Substrat hergestellt, und mittels RIE unter Einsatz von BCl_3 geätzt. Dann wurde eine 300 Sekunden lange Wärmebehandlung bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Die Menge an übrigbleibendem Cl, die durch Atomabsorptionspektro-Photometrie bestimmt wird, ist in Fig. 3 gezeigt.

Obwohl die Menge an verbleibendem Cl linear bis zu einer Temperatur von 400° für die Wärmebehandlung abnimmt, wird ein konstanter Wert erreicht, wenn in Fig. 3 400° überschritten werden. Dies läßt sich daraus verstehen, daß die Sublimationstemperatur von AlCl_3 etwa 370° beträgt. Berücksichtigt man, daß ein gutes Aufwachsen von W erfolgt, nachdem eine Wärmebehandlung mit 300° oder mehr durchgeführt wurde, wenn die Menge an verbleibendem Chlor kleiner als etwa 70 ng/cm² ist, so stellt sich heraus, daß eine gute selektive CVD durchgeführt werden kann.

Allerdings wird Restchlor auf SiO_2 ebenfalls bei dieser Wärmebehandlung entfernt, und dann sind freie Bindungen von Si auf der Oberfläche des SiO_2 vorhanden. Daher tritt ein Wachstum von W auf dieser Oberfläche auf. Dies ist der Grund dafür, daß bei dem Verfahren nach dem Stand der Technik keine Ausbildung eines W-Films mit ausreichender Selektivität möglich war.

Fig. 4 zeigt ähnlich berechnete Potentialkurven für die voranstehend genannten Systeme Cl-Al-F ($x_1 = \text{Cl}$, $x_2 = \text{WF}_6$, und $M = \text{Al}$) sowie F-Al-F ($x_1 = \text{F}$, $x_2 = \text{WF}_6$, und $M = \text{Al}$). Da die Energie des Systems Cl-Al-F größer als die Energie des Systems W-F ist, ist eine erhebliche Energie erforderlich, so daß die Dissoziations-Absorption weitergeht, wenn Cl auf der Oberfläche von Al verbleibt. Da die Energie des Systems F-Al-F kleiner als die Energie des W-F-Systems ist, wird WF_6 spontan auf der Oberfläche absorbiert, die durch F abgesättigt ist.

Nunmehr werden unter Bezugnahme auf die Zeich-

nungen die bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung erläutert.

Der Erfinder führte folgenden Versuch durch, um die Auswirkungen der zweistufigen Vorbehandlung gemäß der vorliegenden Erfindung zu untersuchen. Eine Wärmeoxidschicht mit einer Dicke von 0,1 µm auf einem gesamten Si-Wafer mit einem Durchmesser von 6 Zoll (1 Zoll = 25,4 mm) wird erzeugt, und es wird W in einer Dicke von 0,5 µm auf der Oberfläche des Oxids dadurch hergestellt, daß WF₆-Gas und SiH₄-Gas eingelassen werden, nachdem eine Vorbehandlung des Wärmeoxids durch vier verschiedene Verfahren dargeführt wurde. Die Anzahl an W-Teilchen, die sich auf dem Wärmeoxid abgelagert hatten, wurde mit einem Teilchenzähler gemessen, und die Selektivität wurde durch folgende Kriterien bewertet.

Anzahl an W-Teilchen größer oder gleich 400:
schlechte Selektivität.

Anzahl an W-Teilchen 100 bis 400:
beeinträchtigte Selektivität.

Anzahl an W-Teilchen kleiner gleich 100:
gute Selektivität.

Folgende vier verschiedene Verfahren wurden als Vorbehandlungsverfahren eingesetzt.

- (1) Keine Vorbehandlung
- (2) Plasmabearbeitung mit BC_l₃ und dann Wärmebehandlung (Temperatur 350°)
- (3) Sputtern in einer Ar-Atmosphäre dann F₂-Bearbeitung
- (4) Sputtern in einer Ar-Atmosphäre dann Bearbeitung mit BC_l₃

Hierbei ist (4) eine Vorbehandlung gemäß der vorliegenden Erfindung. Die Ergebnisse sind nachstehend angegeben.

- (1): Schlechte Selektivität
- (2): Beeinträchtigte Selektivität
- (3): Beeinträchtigte Selektivität
- (4): Gute Selektivität.

AUSFÜHRUNGSFORM 1

Fig. 5(a) zeigt eine Übersicht einer CVD-Vorrichtung, die bei der ersten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung verwendet wird. Fig. 5(b) ist eine Seitenansicht einer Vakuumkammer 301. Die Vorrichtung besteht aus vier Vakuumkammern 101, 201, 301 und 401. Die Funktion jeder dieser Vakuumkammern ist nachstehend angegeben. Die Vakuumkammer 101 dient dazu, von Atmosphärenbedingungen aus das Substrat unter Vakuum zu setzen, die Vakuumkammer 201 dient dazu, das Substrat zu jeder Vakuumkammer zu befördern, die Vakuumkammer 301 dient dazu, eine Reinigungsbearbeitung oder Reinigung des Substrats durchzuführen, bevor ein Wachstum eines Metallfilms wie beispielsweise W erfolgt, und die Vakuumkammer 401 dient zum Aufwachsenlassen des Metallfilms.

Nachstehend wird jede Vakuumkammer im einzelnen erläutert.

Eine Turbo-Molekularpumpe und eine geeignete Vorpumpe (die ohne Flüssigkeiten arbeitet) (nicht in Fig. 5(a) gezeigt) sind über Absperrschieber an die Vakuumkammer 101 angeschlossen. Die Kammer 101 wird durch diese Pumpen evakuiert. Der Waferhalter 102 zur Anbringung eines Substrats ist im Zentrum der Vakuumkammer 101 angeordnet. Weiterhin ist eine Quelle für trockenes N₂ (nicht in Fig. 5(a) gezeigt), welche trok-

kenes N₂ liefert, um den Druck zwischen dem Niederdruckzustand und Atmosphärendruck in der Vakuumkammer 101 zu steuern, an die Vakuumkammer 101 über ein Absperrvventil 105 angeschlossen.

5 Nach Einströmen trockenen N₂ in die Vakuumkammer 101 und Erreichen von Atmosphärendruck wird ein Substrat 103 auf den Waferhalter 102 aufgesetzt, und die Kammer 101 auf 10⁻¹ Pa oder weniger unter Verwendung einer Vorpumpe und einer Turbo-Molekularpumpe evakuiert. Zur geeigneten Zeit wird der Absperrschieber 104 geöffnet, der bislang die Vakuumkammer 101 von der Vakuumkammer 201 getrennt hat, und wird das Substrat 103 von der Vakuumkammer 101 in die Vakuumkammer 201 befördert.

10 Die Vakuumkammer 201 ist mit einem Roboterarm versehen, und dieser Roboterarm befördert ein Substrat in jede dieser Vakuumkammern. Weiterhin wird die Vakuumkammer 201 immer auf zumindest 10⁻⁵ Pa durch die Vorpumpe und die Turbo-Molekularpumpe evakuiert, so daß keine gegenseitige Restgasgemischung aus den Vakuumkammern 101, 301 und 401 auftritt. Nach Öffnen des Absperrschiebers 104 und Beförderung des Substrats 103 aus der Vakuumkammer 101 in die Vakuumkammer 102 wird der Absperrschieber 104 geschlossen, das Innere der Vakuumkammer 201 erneut evakuiert, wobei der Druck in der Vakuumkammer 201 auf 10⁻⁵ Pa oder weniger eingestellt wird, dann wird ein Absperrschieber 202 geöffnet, und das Substrat 103 in die Vakuumkammer 301 befördert.

15 Die Vakuumkammer 301 stellt einen Raum für die Reinbearbeitung des Substrats vor der Ausbildung von W dar, und wird durch eine Vorpumpe und eine Turbo-Molekularpumpe (nicht in Fig. 5(a) gezeigt) evakuiert, die über einen Absperrschieber 302 angeschlossen sind. Ein Waferhalter 303 zum Haltern des Substrats 103 ist ziemlich genau im Zentrum der Vakuumkammer 301 angeordnet. Das Substrat 103 wird aus der Vakuumkammer 201 herausbefördert, und auf den Waferhalter 303 aufgesetzt.

20 Gasleitungen 304, 305 und 306 zum Liefern von Vorbehandlungsgasen sind jeweils an die Vakuumkammer 301 angeschlossen. Die Gasleitungen liefern H₂, Cl₂ bzw. Ar über das Absperrvventil 306, 307 bzw. 308, die in Fig. 5(a) dargestellt sind.

25 Die Vakuumkammer 401 ist ein Raum zur Herstellung eines Metallfilms auf dem Substrat 103 und wird durch eine Vorpumpe und eine Turbo-Molekularpumpe (nicht in Fig. 5(a) gezeigt) evakuiert, die über einen Absperrschieber 402 angeschlossen sind. Ein Waferhalter 403 mit einer keramischen Heizvorrichtung zum Haltern und Erhitzen des Substrats 103 ist im Zentrum der Vakuumkammer 401 vorgesehen. Das Substrat 103, welches eine Reinbearbeitung in der Kammer 301 erfahren hat, wird durch die Vakuumkammer 201 zur Vakuumkammer 401 befördert, und auf die keramische Heizvorrichtung des Halters 403 aufgesetzt.

30 Gasleitungen 404 und 405 zum Liefern von Materialgasen sind an die Vakuumkammer 401 angeschlossen. Die Gasleitungen liefern WF₆ bzw. SiH₄ über ein Absperrvventil 406 bzw. 407.

35 Wie aus Fig. 5(b) hervorgeht, sind in der Vakuumkammer 301 eine HF-Elektrode 310, die an eine Hochfrequenzversorgung 312 mit 13,56 MHz angeschlossen ist, sowie eine der Elektrode 310 gegenüberliegende Elektrode 311 vorgesehen, die an Masse angeschlossen ist.

40 Für die Reinbearbeitung wird zuerst das Innere der Vakuumkammer 301 evakuiert, bis ein Druck von 10⁻⁵

Pa oder weniger in der Vakuumkammer 301 vorhanden ist.

Dann wird das Ventil 309 geöffnet, und 100 cc/Minute Ar-Gas eingelassen, und der Druck in der Vakuumkammer 301 wird auf 5,0 mPa eingestellt. Wenn Hochfrequenzenergie mit 13,56 MHz an die Elektroden 311 und 310 in diesem Zustand angelegt wird, wird durch eine elektrische Entladung ein Ar-Plasma erzeugt. Das Oxid auf der Oberfläche des Substrats 103 kann durch das Ar-Plasma entfernt werden. Nachdem diese Reinigungsbearbeitung des Substrats fertig ist, wird die Zufuhr von Ar gestoppt, und dann wird das Ventil 308 geöffnet, um Cl₂ in die Kammer 301 einzulassen. Zu diesem Zeitpunkt wird keine Spannung an die Elektroden 311 und 310 angelegt, so daß keine Plasmaerzeugung durch eine elektrische Entladung auftritt. Durch diesen Vorgang wird Cl an der Substratoberfläche absorbiert.

Daraufhin wird das Substrat 103 zur Vakuumkammer 401 befördert, und auf die keramische Heizvorrichtung 403 aufgesetzt. Die keramische Heizvorrichtung wird so geregelt, daß die Substrattemperatur auf 220° eingestellt wird. Dann werden die Absperrventile 406, 407 geöffnet, 20 cc/Minute von WF₆ und 14 cc/Minute von SiH₄ in die Kammer 401 drei Minuten lang eingelassen. Zu dieser Zeit bildet sich ein Film aus Wolfram (W) mit einer Dicke von etwa 1,2 µm in den ausgewählten Bereichen des Substrats 103.

Der selektive Herstellungsvorgang für den W-Film wird unter Bezugnahme auf Fig. 6 erläutert.

In Fig. 6 sind Schnittdarstellungen zur Erläuterung des selektiven Herstellungsvorgangs für einen W-Film gemäß der Ausführungsform der vorliegenden Erfindung dargestellt.

Zuerst wird, wie in Fig. 6(a) gezeigt ist, ein SiO₂-Film 501 in einer Dicke von 100 nm auf dem Si-Substrat 103 ausgebildet. Dann wird durch Sputtern ein Al-Si-Cu-Film 502 in einer Dicke von 400 nm auf dem SiO₂-Film 501 hergestellt, und wird mit einem gewünschten Verdrahtungsmuster versehen, durch ein optisches Belichtungsverfahren und reaktive Ionenätzung.

Dann wird ein Film 503 in einer Dicke von 1,4 µm durch ein TEOS-O₂-Plasma auf dem SiO₂-Film 501 und dem Al-Si-Cu-Film 502 abgelagert. Ein Kontaktloch 504 zur Erzielung einer elektrischen Verbindung mit der Al-Si-Cu-Verdrahtung 502 wird an einem gewünschten Ort des SiO₂-Films 503 durch ein optisches Belichtungsverfahren und reaktive Ionenätzung hergestellt. Die reaktive Ionenätzung des SiO₂-Films 503 wird mit einem Ätzmittel auf Fluorbasis durchgeführt.

Eine sogenannte Verschmutzungsschicht 505 ist am Boden des Kontaktloches und auf der Oberfläche der Al-Si-Cu-Verdrahtung 502 nach der Öffnung des Kontakts vorhanden. Diese Verschmutzungsschicht 505 besteht aus einem Kohlenwasserstofffilm, der das Reaktionsprodukt eines Photolacks und von Fluor (F) darstellt, eine durch RIE beschädigte Schicht, die durch Implantierung von F-Ionen und O-Ionen erzeugt wird, oder eine Oxidschicht, die durch ein Sauerstoffplasma erzeugt wird, die zur Veraschung eines Photolacks verwendet wird.

Selbst wenn daher ein W-Film am Boden des Kontaktlochs in einem Zustand erzeugt wird, in welchem eine derartige, beschädigte Schicht 505 vorhanden ist, ist keine selektive Ausbildung des W-Films möglich.

Bei der vorliegenden Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird zur Entfernung der beschädigten Schicht 505 zuerst das Substrat 103 auf den Waferhalter

102 in der in Fig. 5 gezeigten Vakuumkammer 101 aufgesetzt. Das Innere der Vakuumkammer 101 wird evakuier, um einen Druck von 5×10^{-4} Pa oder mehr einzustellen. Dann wird der Absperrschieber 104 geöffnet, und das Substrat 103 in die Vakuumkammer 201 befördert. Dann wird der Absperrschieber 104 geschlossen, und das Innere der Vakuumkammer 102 weiter evakuier. Wenn der Druck in der Vakuumkammer 102 10^{-9} Pa oder mehr erreicht, wird der Absperrschieber 202 geöffnet, und das Substrat 103 in die Vakuumkammer 301 befördert, und auf den Waferhalter 303 aufgesetzt.

Dann wird das Absperrventil 309 geöffnet, und Ar-Gas in einer Menge von 100 cc/Minute eingelassen, und der Druck in der Vakuumkammer 301 auf 5 mPa eingestellt. In diesem Zustand werden an die Elektrode 310 über einen Zeitraum von 10 bis 60 Sekunden eine Hochfrequenzleistung von 50 bis 150 W bei einer Frequenz von 13,56 MHz angelegt. Zwischen den Elektroden 310 und 311 bildet sich ein Ar-Plasma aus, und Ar⁺-Ionen werden an den Waferhalter 303 angezogen, welcher eine negative Elektrode bildet (in Fig. 6(b) gezeigt). Ar⁺-Ionen werden elektrisch beschleunigt, stoßen mit der Substratoberfläche zusammen, und zersetzen die Oberfläche. Auch die beschädigte Schicht 505, die am Boden des Kontaktlochs vorhanden ist, wird geätzt (Fig. 6(c)).

Da das Sputtern mit Ar ein Vorgang ist, bei welchem eine physikalische Ätzung erfolgt, ist Si auf der Oberfläche des Siliziumoxids 503 vorhanden. Die Al-Si-Cu-Oberfläche am Boden des Kontaktloches weist keine derartige aktive Kombination auf, da es sich um einen Metallfilm handelt (Fig. 6 (c)).

Dann wird, nachdem die Hochfrequenz zwischen den Elektroden abgeschaltet und die Zufuhr des Ar-Gases unterbrochen wird, das Absperrventil 305 geöffnet, und wird Cl₂-Gas mit 100 cc/Minute in die Vakuumkammer 301 eingelassen, so daß sich ein Druck von 0,8 Pa einstellt. Hierbei erfolgt keine elektrische Entladung von Cl₂. Dieser Vorgang wird 30 bis 60 Sekunden lang durchgeführt. Durch diesen Vorgang werden Cl-Atome oder Cl₂-Moleküle an der Oberfläche des Siliziumoxids 103 absorbiert. Insbesondere Chlor wird fest an den freien Bindungen von Si absorbiert, so daß die freien Bindungen durch Chlor abgesättigt werden. Obwohl Chlor auch auf der Al-Si-Cu-Oberfläche am Boden des Kontaktloches absorbiert wird, wird der Hauptanteil nur physikalisch absorbiert, mit schwacher Absättigung durch Chlor bei Zimmertemperatur (Fig. 6(d)).

Das Substrat 103 in diesem Zustand wird von der Vakuumkammer 301 durch die Vakuumkammer 201 in die Vakuumkammer 401 befördert, und auf die keramische Heizvorrichtung 402 in der Vakuumkammer 401 aufgesetzt. Das Substrat wird in einem vorbestimmten Zeitraum auf eine gewünschte Temperatur eingeregelt. Beispielsweise nach einer Einstellung des Substrats 103 auf 220° werden die Absperrventile 406 und 407 geöffnet, und werden WF₆ mit 20 cc/Minute und Silan (SiH₄) mit 14 cc/Minute 3 Minuten lang eingelassen (Fig. 6(e)).

Dann wird die Zufuhr von WF₆ und SiH₄ unterbrochen, und das Innere der Vakuumkammer 401 evakuert. Wenn sich in der Vakuumkammer 201 ein Druck von etwa 5×10^{-6} Pa oder weniger eingestellt hat, wird der Absperrschieber 203 geöffnet, und das Substrat 103 in die Vakuumkammer 201 befördert. Wenn dann in der Vakuumkammer 201 ein Druck von 5×10^{-9} Pa oder weniger erreicht ist, wird der Absperrschieber 104 geöffnet, und das Substrat 103 in die Vakuumkammer 101 befördert, und auf den Waferhalter 103 aufgesetzt. In

diesem Zustand wird der Absperrschieber des Pumpsystems geschlossen, welches die Vakuumkammer 101 evakuiert, dann wird das Ventil 105 geöffnet, trockener Stickstoff (N_2) in die Vakuumkammer 101 eingelassen, und hierdurch im Inneren der Kammer Atmosphärendruck erzeugt, und dann wird das Substrat 103 nach außerhalb der Kammer 101 befördert.

Wenn dieses Substrat 103 durch SEM untersucht wird, so zeigt sich, daß ein W-Film mit ausreichender Selektivität in einer Dicke von 1,2 μm in dem Kontaktloch hergestellt wurde.

Nach Ausbildung des Al-Si-Cu-Films auf dem Substrat 103, aus welchem der W-Film erzeugt wurde, und nachdem der Al-Si-Cu-Film mit einem Muster versehen wurde, wurden die elektrischen Eigenschaften gemessen. Die Ergebnisse sind in Fig. 7 gezeigt.

Fig. 7 zeigt die Abhängigkeit des Kontaktwiderstands einer Anordnung aus W/Al-1%Si-0,5%Cu von den Abmessungen des Kontaktloches. Die Tiefe des Kontaktloches beträgt 0,6 μm , und es war möglich, die Kontakt-eigenschaften auch bei einer Al-Si-Cu/Al-Si-Cu-Anordnung, bei welcher kein eingebettetes W vorhanden war, als Vergleichsbeispiel mit idealem Widerstandswert zu messen. Wie aus Fig. 7 hervorgeht, beträgt der Kontaktwiderstand der Anordnung aus W/Al-Si-Cu etwa das 1,2-fache des Vergleichsbeispiels.

Fig. 8 zeigt die elektrische Kurzschlußausbeute zwischen Al-Drähten, wenn Al-Drähte auf W ausgebildet wurden, das vollständig in einem Kontaktloch mit einer Breite von 0,5 μm vorhanden war. Bei dem erfundsgemäßen Verfahren ist die Kurzschlußausbeute wesentlich verbessert, verglichen mit dem Verfahren (Vergleichsbeispiel) nach dem Stand der Technik. Dies ist deswegen bedeutsam, da die Erzeugung von W-Körnchen auf dem Isolierfilm gesteuert wird.

AUSFÜHRUNGSFORM 2

Die zweite Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird nachstehend unter Bezugnahme auf Fig. 9 erläutert.

Die Isolierung von Bauteilen auf einem Substrat 601 aus Silizium (Si) wird durch das gewöhnliche LOCOS-Verfahren (lokale Oxidation von Silizium) durchgeführt. Das Bezugszeichen 602 bezeichnet einen Feldisolationsfilm, der durch LOCOS ausgebildet wird. Nach Ausbildung einer Gateisolierschicht 603 auf dem Siliziumsubstrat 601 werden eine Polysiliziumschicht 604 und eine Schicht 605 aus Wolframsilizid (WSi_x) abgelagert und mit einem Muster versehen. Auf diese Weise wird die Gateelektrode erzeugt.

Dann erfolgt eine Implantierung mit N^- -Ionen bei dem Siliziumsubstrat 601 unter Verwendung der Gateelektrode als Maske, und es wird eine N^- -Diffusions-schicht auf der Oberfläche des Siliziumsubstrats 601 erzeugt. Dann wird eine Seitenwand 605 aus SiO_2 an der Seite der Gateelektrode hergestellt. Die Gateelektrode und die Seitenwand 605 als Maske werden für einen nächsten Ionenimplantierungsschritt verwendet, der bei dem Siliziumsubstrat 601 durchgeführt wird. Hierdurch wird eine N^+ -Diffusionsschicht 607 an der Oberfläche des Siliziumsubstrats 601 erzeugt (Fig. 9(a)).

Unter Ausbildung von $TiN-Ti$ durch Sputtern erfolgt dann eine Wärmebehandlung des Substrats 601 in einer Atmosphäre aus Stickstoff N_2 über einen Zeitraum von 30 Minuten bei 600°. Infolge dieser Wärmebehandlung reagieren Ti und Si auf der Oberfläche des Substrats 601 miteinander. TiN und Ti , welches nicht reagiert hat, wer-

den durch eine Bearbeitung mit einer gemischten Lösung aus H_2SO_4 und H_2O_2 entfernt, so daß nur die $TiSi_2$ -Schicht 608 auf der Diffusionsschicht 607 übrigbleibt. Dann wird in SiO_2 -Film 609 in einer Dicke von 1,4 μm abgelagert.

Dann wird ein Kontaktloch 610 zur Erzielung einer elektrischen Verbindung an einem gewünschten Ort auf dem SiO_2 -Film 609 unter Verwendung eines optischen Belichtungsverfahrens und reaktiver Ionenätzung hergestellt. Die reaktive Ionenätzung des SiO_2 -Films 609 wird unter Verwendung eines Ätzmittels auf Fluorbasis durchgeführt. Eine sogenannte Verschmutzungsschicht oder beschädigte Schicht 611 ist am Boden des Kontaktloches vorhanden (Fig. 9 (b)). Selbst wenn ein W-Film in dem Zustand erzeugt wurde, in welchem eine derartige Verschmutzungsschicht 611 vorhanden ist, könnte der W-Film nicht selektiv nur in dem Kontaktloch erzeugt werden.

Das Substrat 601 mit dem Kontaktloch 610 wird auf den Waferhalter 303 der in Fig. 5 gezeigten Vorrichtung aufgesetzt. Dann wird das Absperrventil 309 geöffnet, und wird Ar-Gas in einer Menge von 100 cc/Minute eingelassen. Der Druck in der Vakuumkammer 301 wird auf 5 mPa eingestellt, und Hochfrequenz mit 13,56 MHz und 50 bis 100 W wird an die Elektrode 310 über einen Zeitraum von 10 bis 60 Sekunden angelegt.

Hierdurch wird ein Ar-Plasma zwischen den Elektroden 310 und 311 erzeugt. Ar^+ wird von dem Waferhalter 303 angezogen, welcher die negative Seite der Elektrode 310 bildet. Ar^+ -Ionen werden elektrisch beschleunigt, stoßen mit der Oberfläche des Substrats zusammen, und ätzen die Oberfläche. Auch die beschädigte Schicht 611 am Boden des Kontaktloches 610 wird geätz (Fig. 9(c)).

Mehrere aktive, freie Bindungen 612 von Si sind auf der Oberfläche des Siliziumoxids 609 vorhanden (Fig. 9(d)). Die $TiSi_2$ -Oberfläche am Boden des Kontaktloches 610 weist keine derartigen aktiven, freien Bindungen auf, da es sich um einen Metallfilm handelt.

Nachdem das Anlegen der Hochfrequenz an die Elektroden 310, 311 und die Zufuhr von Ar-Gas abgebrochen wurden, läßt man das Substrat auf Zimmertemperatur abkühlen. Dann wird Cl_2 mit 100 cc/Minute in die Vakuumkammer 301 eingelassen, so daß sich ein Druck von 0,8 Pa einstellt. Zu diesem Zeitpunkt erfolgt keine elektrische Entladung von Cl_2 . Dieser Vorgang wird 30 bis 60 Sekunden lang durchgeführt. Durch diesen Vorgang werden Chloratome (Cl) oder Cl_2 -Moleküle an der Oberfläche des Siliziumoxids 609 absorbiert. Insbesondere Chloratome werden fest an den freien Bindungen 612 des Si absorbiert, so daß die freien Bindungen 612 abgesättigt werden. Obwohl Chloratome auch an der $TiSi_2$ -Oberfläche am Boden des Kontaktloches absorbiert werden, werden die meisten von ihnen nur physikalisch absorbiert, unter schwacher Absättigung durch Chlor bei Zimmertemperatur (Fig. 9(e)).

In diesem Zustand wird das Substrat 601 von der Vakuumkammer 301 über die Vakuumkammer 201 in die Vakuumkammer 401 befördert, und auf die keramische Heizvorrichtung 402 in der Vakuumkammer 401 aufgesetzt.

Nach einer Einstellung der Temperatur des Substrats 601 auf 220° (als Beispiel) werden die Absperrventile 406, 407 geöffnet, und werden 14 cc/Minute Silan (SiH_4) und 20 cc/Minute WF_6 in die Kammer 401 etwa vier Minuten lang eingelassen.

Dann wird die Zufuhr von WF_6 und SiH_4 unterbrochen, und das Innere der Vakuumkammer 401 evakuiert.

Hat sich ein Druck in der Vakuumkammer 201 von 5×10^{-9} Pa oder weniger eingestellt, so wird der Absperrschieber 104 geöffnet, und das Substrat 601 in die Vakuumkammer 101 befördert. Wenn dann in der Vakuumkammer 101 ein Druck von 5×10^{-6} Pa oder weniger eingestellt wird, und der Absperrschieber 203 geöffnet wird, wird das Substrat 601 in die Vakuumkammer 201 befördert, und auf den Waferhalter 103 aufgesetzt.

In diesem Zustand wird der Absperrschieber 104 des Pumpsystems geschlossen, welches das Innere der Vakuumkammer 101 evakuiert, das Ventil 105 wird geöffnet, und trockenes N₂ in die Vakuumkammer 101 eingeschlossen. Im Inneren der Kammer 101 wird Atmosphärendruck eingestellt, und das Substrat 601 wird aus der Kammer 101 entnommen.

Wird dieses Substrat 601 mittels SEM untersucht, so stellt sich heraus, daß ein W-Film mit einer Dicke von 1,4 µm mit ausreichender Selektivität in dem Kontaktloch hergestellt wurde. Nach Ausbildung eines Al-Si-Cu-Films auf dem Substrat 601, auf welchem der W-Film erzeugt wurde, und nachdem der Al-Si-Cu-Film mit einem Muster versehen wurde, werden die elektrischen Eigenschaften gemessen. Die Ergebnisse sind in Fig. 10 angegeben.

Fig. 10 zeigt die Abhängigkeit des Kontaktwiderstands der W/TiSi₂/N⁺-Si-Anordnung und der W/Ti-Si₂/P⁺-Si-Anordnung von den Abmessungen des Kontaktloches. Die Tiefe des Kontaktloches beträgt 0,6 µm, und dies ermöglichte es, die Kontakt-eigenschaften auf sichere Weise auch bei einer Anordnung zu messen, bei welcher keine Einbettung mit W erfolgte, als Vergleichsbeispiel. In diesem Fall ist der Kontaktwiderstand der W/Al-Si-Cu-Anordnung etwa ebenso groß wie der Kontaktwiderstand einer Al/TiN/N⁺-Si-Anordnung, welche das Vergleichsbeispiel darstellt. Wie aus Fig. 10 hervorgeht, kann bei dem erfundungsgemäßen Verfahren eine stabile Charakteristik erhalten werden.

Fig. 11 zeigt die elektrische Kurzschlußausbeute zwischen Al-Drähten, die vollständig auf W hergestellt werden, und selektiv bei einer Breite des Kontaktlochs von 0,5 µm hergestellt werden. Bei dem erfundungsgemäßen Verfahren ist die Kurzschlußausbeute wesentlich verbessert, verglichen mit dem Verfahren (Vergleichsbeispiel) nach dem Stand der Technik Nr. 3. Dies ist deswegen wesentlich, da die Erzeugung von W-Körnchen auf dem Isolierfilm gesteuert wird.

Obwohl bei der voranstehenden Ausführungsform 2 ein Plasma durch Einlassen von Ar erzeugt wird, gibt es entsprechende Auswirkungen, nämlich Entfernen der Verschmutzungsschicht oder der beschädigten Schicht 611, wenn statt Ar nunmehr H₂ (Wasserstoff) verwendet wird. Beispielsweise wird Wasserstoffgas in einer Menge von 10 bis 200 cc/Minute eingelassen, und der Druck in der Vakuumkammer 301 auf 0,1 bis 1,0 Pa eingestellt, und wird Hochfrequenz mit 13,56 MHz und 50 bis 150 W an die Elektrode auf der Seite des Waferhalters 10 bis 60 Sekunden lang angelegt. Bei diesem Vorgang werden innerhalb des Plasmas H⁺-Ionen erzeugt, und erfolgt eine chemische Ätzung der beschädigten Schicht 611 durch Wasserstoffradikale.

Zusätzlich wird die SiO₂-Oberfläche ebenfalls geätzt, wie bei der vorherigen Ausführungsform, da zahlreiche freie Bindungen auf der Oberfläche des Substrats erzeugt werden. Um eine selektive W-Herstellung zu erreichen, muß daher das Substrat in einer Atmosphäre behandelt werden, welche Halogenatome enthält, wie bei der vorherigen Ausführungsform erläutert wurde.

AUSFÜHRUNGSFORM 3

Bei der vorliegenden Ausführungsform wird ein Wasserstoffgasplasma statt eines Inertgasplasmas verwendet. Fig. 12 zeigt eine Kammer, bei welcher die Vakuumkammer 301 von Fig. 5(b) so abgeändert ist, daß Wasserstoffradikale durch eine elektrische Mikrowellenentladung von Wasserstoffgas erzeugt werden können.

10 Eine Vorpumpe und eine Turbo-Molekularpumpe (nicht in Fig. 12 gezeigt) sind über den Absperrschieber 302 an die Vakuumkammer 301 angeschlossen. Durch diese Pumpen wird die Vakuumkammer 301 evakuiert. Ein Waferhalter 315 zum Haltern eines Substrats ist im 15 Zentrum der Vakuumkammer 301 angeordnet, und das Substrat 103, welches aus der Vakuumkammer 201 hierin transportiert wird, wird auf den Waferhalter 315 aufgesetzt. Gasleitungen zum Liefern von Vorbehandlungsgasen sind an die Vakuumkammer 301 angeschlossen.

20 Gasleitungen 316 und 320 sind an die Vakuumkammer 301 angeschlossen. Diese Gasleitungen liefern H₂ bzw. Cl₂ über das Absperrventil 317 bzw. 321. Die Gasleitung 312, welche H₂ an die Vakuumkammer 301 liefert, ist an das Rohr 318 angeschlossen, welches aus Al₂O₃ besteht, und die Resonanzleitung 319 zum Liefern elektrischer Mikrowellenenergie an das H₂-Gas ist an der Leitung 318 vorgesehen. Die Mikrowellenstromversorgung ist in Fig. 12 nicht gezeigt.

25 Das Substrat 103 wird von der Vakuumkammer 201 her befördert und auf den Waferhalter 315 in der Vakuumkammer 301 aufgesetzt. In diesem Zustand wird H₂-Gas für die Bearbeitung eingelassen, und ein Plasma durch Anlegen von Hochfrequenz an das Resonanzrohr 319 erzeugt, welches an Hochfrequenz von 13,56 MHz angeschlossen ist. Die Substratoberfläche wird durch H₂-Radikale behandelt, die durch das Plasma erzeugt werden.

30 In Fig. 13 sind Schnittansichten zur Erläuterung des 40 selektiven Herstellungsvorgangs für den W-Film gemäß Ausführungsform 3 der vorliegenden Erfahrung gezeigt. Die benutzte Probe ist ebenso wie bei der ersten Ausführungsform. Substrat 701 aus Silizium (Si), Oxidfilm 702, Al-Si-Cu-Film 703, und Plasma-SiO₂-Film 704, Kontaktloch 705 und Verschmutzungsschicht 706 werden entsprechend der in Fig. 1 gezeigten ersten Ausführungsform erzeugt (Fig. 13 (a)).

35 Zuerst wird das Substrat 701 auf den Waferhalter 102 in der in Fig. 5 gezeigten Vakuumkammer 101 aufgesetzt. Das Substrat 701 wird in die Vakuumkammer 301 über die Vakuumkammern 101, 102 befördert, und auf den Waferhalter 315 in der Vakuumkammer 301 aufgesetzt. Daraufhin wird das Innere der Vakuumkammer 301 auf einen Druck von 1×10^{-5} Pa oder weniger evakuiert. Dann wird ein Schieber 317 geöffnet, und H₂ in einer Menge von 100 cc/Minute eingelassen, bis sich ein Druck in der Vakuumkammer 301 von 5,0 mPa einstellt. Wenn in diesem Zustand an das Resonanzrohr 319 Hochfrequenzenergie mit 50 bis 150 W und 13,56 MHz angelegt wird, wird eine elektrische Entladung erzeugt, und ein Wasserstoffplasma erzeugt. Durch dieses Wasserstoffplasma erzeugte Wasserstoffradikale gelangen zur Substratoberfläche und ätzen den Oxidfilm auf der Substratoberfläche (Fig. 13 (b)).

40 Nach einer 10 bis 60 Sekunden langen Ätzung durch das Wasserstoffplasma ist die Verschmutzungsschicht 706 auf den Al-Si-Cu-Film 703 vollständig entfernt (Fig. 13 (c)). Dann wird die Zufuhr von H₂ unterbro-

chen, ein Ventil 321 geöffnet, und Cl_2 in einer Menge von 100 cc/Minute eingelassen. Der Druck in der Vakuumkammer 301 wird auf 0,8 Pa eingestellt. Hierbei wird keine elektrische Entladung bei dem Cl_2 durchgeführt. Dieser Vorgang wird über einen Zeitraum von 30 bis 60 Sekunden durchgeführt. Durch diesen Vorgang werden Cl-Atome oder Cl_2 -Moleküle auf der Oberfläche des Siliziumoxids absorbiert (Fig. 13(c)).

Besonders Chlor wird fest an den freien Bindungen von Si absorbiert, so daß die freien Bindungen durch Chlor abgesättigt werden. Obwohl Chlor auch an der Al-Si-Cu-Oberfläche am Boden des Kontaktlochs absorbiert wird, handelt es sich hier hauptsächlich nur um eine physikalische Absorption mit schwacher Absättigung durch Chlor bei Zimmertemperatur (Fig. 13(d)).

In diesem Zustand wird das Substrat 701 von der Vakuumkammer 301 durch die Vakuumkammer 201 in die Vakuumkammer 401 befördert, und auf die keramische Heizvorrichtung 402 in der Vakuumkammer 401 aufgesetzt. Das Substrat wird über einen vorbestimmten Zeitraum auf eine gewünschte Temperatur eingegelt. Beispielsweise nach Einstellung der Temperatur des Substrats auf 220° werden die Absperrventile 406 und 407 geöffnet, und 20 cc/Minute WF_6 bzw. 14 cc/Minute Silan (SiH_4) drei Minuten lang eingelassen.

Dann wird die Zufuhr von WF_6 und SiH_4 unterbrochen, und das Innere der Vakuumkammer 401 evakuiert. Wenn sich in der Vakuumkammer 201 ein Druck von 5×10^{-9} Pa oder weniger eingestellt hat, wird der Absperrschieber 104 geöffnet, und das Substrat 701 in die Vakuumkammer 101 befördert. Wenn dann in der Vakuumkammer 301 ein Druck von 5×10^{-6} Pa oder weniger herrscht, wird der Absperrschieber 203 geöffnet, und das Substrat 701 in die Vakuumkammer 201 befördert, und auf den Waferhalter 103 aufgesetzt.

In diesem Zustand wird der Absperrschieber des Pumpsystems geschlossen, welches die Vakuumkammer 101 evakuiert, dann wird das Ventil 105 geöffnet, trockener N_2 in die Vakuumkammer 101 eingelassen, bis sich im Inneren der Kammer 101 Atmosphärendruck einstellt, und dann wird das Substrat 701 aus der Kammer 101 nach außen entnommen.

Untersucht man dieses Substrat 701 durch SEM, so stellt sich heraus, daß ein W-Film mit ausreichender Selektivität in einer Dicke von $1,2 \mu\text{m}$ in dem Kontaktloch hergestellt wurde. Dann wird ein Al-Si-Cu-Film ausgebildet und mit einem Muster versehen, und dann werden die elektrischen Eigenschaften gemessen. Es können stabile elektrische Eigenschaften erzielt werden. Darüber hinaus läßt sich eine deutliche Verbesserung der Kurzschlußausbeute erzielen. Dies ist deswegen wesentlich, da die Erzeugung von W-Körnern auf dem Isolierfilm gesteuert bzw. verringert wird.

AUSFÜHRUNGSFORM 4

Bei der vorliegenden Ausführungsform wird ein Wasserstoffgasplasma statt eines Plasmas aus einem Inertgas verwendet. Zur Durchführung des Verfahrens gemäß Ausführungsform 4 kann eine ähnliche Vorrichtung eingesetzt werden, wie sie bezüglich der Ausführungsform 3 erläutert wurde.

Fig. 14 zeigt Schnittansichten zur Erläuterung des selektiven Herstellungsvorgangs für einen W-Film gemäß Ausführungsform 4 der vorliegenden Erfindung.

Ein Oxidfilm 803, der ein Kontaktloch 804 aufweist, wird auf einem Siliziumsubstrat (Si-Substrat) 801 hergestellt. Eine Diffusionsschicht 802 wird an der Oberfläche

des Substrats 801 dort ausgebildet, wo das Kontaktloch 804 freiliegt. Dann wird eine TiSi_2 -Schicht 805 an der Oberfläche der Diffusionsschicht 802 hergestellt. Eine in dem letzten Vorgang erzeugte Verschmutzungsschicht 806 ist in der Oberfläche der TiSi_2 -Schicht 805 vorhanden (Fig. 14(a)).

Zuerst wird das Substrat 801 auf den Waferhalter 102 in der in Fig. 5. gezeigten Vakuumkammer 101 aufgesetzt. Das Substrat 801 wird in die Vakuumkammer 301 über die Vakuumkammern 101, 102 befördert, und auf den Waferhalter 315 in der Vakuumkammer 301 aufgesetzt. Dann wird das Innere der Vakuumkammer 301 evakuiert auf einen Druck von 1×10^{-5} Pa oder weniger. Dann wird ein Ventil 317 geöffnet, und H_2 in einer Menge von 100 cc/Minute eingelassen, und wird der Druck in der Vakuumkammer 301 auf 5,0 mPa eingestellt. Wenn in diesem Zustand an das Resonanzrohr 319 Hochfrequenzenergie mit 50 bis 150 W bei 13,56 MHz angelegt wird, wird eine elektrische Entladung hervorgerufen, und ein Wasserstoffplasma erzeugt. Durch dieses Wasserstoffplasma erzeugte Wasserstoffradikale gelangen zur Oberfläche des Substrats, und der Oxidfilm auf der Substratoberfläche wird geätzt (Fig. 14(b)).

Nach einer 10 bis 60 Sekunden langen Ätzung durch das Wasserstoffplasma ist die Verschmutzungsschicht 806 auf dem Al-Si-Cu-Film 803 vollständig entfernt (Fig. 14 (c)). Dann wird die Zufuhr von H_2 gestoppt, ein Ventil 321 geöffnet, und Cl_2 in einer Menge von 100 cc/Minute eingelassen. Der Druck in der Vakuumkammer 301 wird auf 0,8 Pa eingestellt. Zu diesem Zeitpunkt wird keine elektrische Entladung von Cl_2 durchgeführt. Dieser Vorgang dauert 30 bis 60 Sekunden lang an. Durch diesen Vorgang werden Cl-Atome oder Cl_2 -Moleküle auf der Oberfläche des Siliziumoxids absorbiert (Fig. 14(c)).

Besonders Chlor wird fest an den freien Bindungen von Si absorbiert, so daß die freien Bindungen durch Chlor abgesättigt werden. Obwohl Chlor auch an der Al-Si-Cu-Oberfläche am Boden des Kontaktlochs absorbiert wird, handelt es sich hier hauptsächlich um eine physikalische Absorption unter schwacher Absättigung durch Chlor bei Zimmertemperatur (Fig. 14(d)).

In diesem Zustand wird das Substrat 801 von der Vakuumkammer 301 aus über die Vakuumkammer 201 in die Vakuumkammer 401 befördert, und wird auf die keramische Heizvorrichtung 402 in der Vakuumkammer 401 aufgesetzt. Das Substrat wird innerhalb einer vorbestimmten Zeit auf eine gewünschte Temperatur eingeregelt. Beispielsweise nach Einstellung der Temperatur des Substrats 701 auf 220° werden die Absperrventile 406, 407 geöffnet, und drei Minuten lang 20 cc/Minute WF_6 bzw. 14 cc/Minute Silan (SiH_4) eingelassen.

Dann wird die Zufuhr von WF_6 und SiH_4 unterbrochen, und das Innere der Vakuumkammer 401 evakuiert. Wenn in der Vakuumkammer 201 ein Druck von 5×10^{-9} Pa oder weniger eingestellt wurde, wird der Absperrschieber 104 geöffnet, und das Substrat 801 in die Vakuumkammer 101 befördert. Wenn sich dann in der Vakuumkammer ein Druck von 5×10^{-6} Pa oder weniger eingestellt hat, wird der Absperrschieber 203 geöffnet, und das Substrat 701 in die Vakuumkammer 201 befördert, und auf den Waferhalter 103 aufgesetzt.

In diesem Zustand wird der Absperrschieber des Pumpsystems geschlossen, welches die Vakuumkammer 101 evakuiert, das Ventil 105 wird geöffnet, trockener N_2 wird in die Vakuumkammer 101 eingelassen, bis sich im Inneren der Kammer 101 Atmosphärendruck einstellt, und dann wird das Substrat 801 aus der Kammer

101 nach außen entnommen.

Wird dieses Substrat 801 durch SEM untersucht, so stellt sich heraus, daß ein W-Film mit ausreichender Selektivität in einer Dicke von 1,2 µm in dem Kontaktloch hergestellt wurde. Nach Erzeugung eines Al-Si-Cu-Films auf dem Substrat und entsprechende Mustererzeugung werden dann die elektrischen Eigenschaften gemessen. Es lassen sich stabile elektrische Eigenschaften erzielen. Darüber hinaus kann die Kurzschlußausbeute wesentlich verbessert werden. Dies ist deswegen beachtlich, da die Erzeugung von W-Körner auf dem Isolierfilm gesteuert bzw. verringert wird.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wie voranstehend erläutert umfaßt die zweistufige Vorbehandlung die Schritte, daß ein Substrat einer Plasmaatmosphäre 15 aus einem Inertgas oder Wasserstoffgas ausgesetzt wird, und daraufhin einer Gasatmosphäre ausgesetzt wird, welche Halogenatome mit Ausnahme von Fluor enthält. Durch diese beiden Vorbehandlungsschritte wird selektiv ein Metallfilm am Boden einer Öffnung 20 erzeugt, die in einem Isolierfilm vorgesehen ist.

Patentansprüche

1. Verfahren zur selektiven Ablagerung eines Metallfilms in einer Öffnung einer Isolierschicht, die auf einem Halbleitersubstrat vorgesehen ist, wobei die Öffnung die Oberfläche zumindest entweder einer Metallschicht, einer Halbleiterschicht oder des Halbleitersubstrats freilegt, gekennzeichnet 25 durch folgende Schritte:

Aussetzen einer Oberfläche einer Isolierschicht und der durch die Öffnung freigelegten Oberfläche einem Gasplasma, welches zumindest entweder ein Inertgas oder Wasserstoff enthält; 35
Aussetzen der Isolierschicht einem Gas, welches Halogenatome abgesehen von Fluoratomen enthält; und
selektives Ablagern eines Metallfilms in der Öffnung der Isolierschicht.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gas, welches Halogenatome mit Ausnahme von Fluor enthält, ein Gas aus der Gruppe ist, welche Cl_2 , BCl_3 , HCl und CCl_4 umfaßt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Schritt des Aussetzens eines Halbleitersubstrats gegenüber dem Gasplasma und dem Gas, welches Halogenatome mit Ausnahme von Fluoratomen enthält, kontinuierlich in derselben Vakuumkammer durchgeführt werden.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Metallfilm aus zumindest einem Metall besteht, welches aus der Gruppe stammt, die W, Ti, Mo und Cu umfaßt.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Inertgas Ar oder He ist.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Schritt des Aussetzens des Halbleitersubstrats dem Gas, welches Halogenatome mit Ausnahme von Fluoratomen enthält, bei einer Substrattemperatur von -30 bis 60 Grad durchgeführt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Schritt des Aussetzens des Halbleitersubstrats dem Halogenatome mit Ausnahme von Fluoratomen enthaltenden Gas bei einer Substrattemperatur von 10 bis 30 Grad durchgeführt wird.

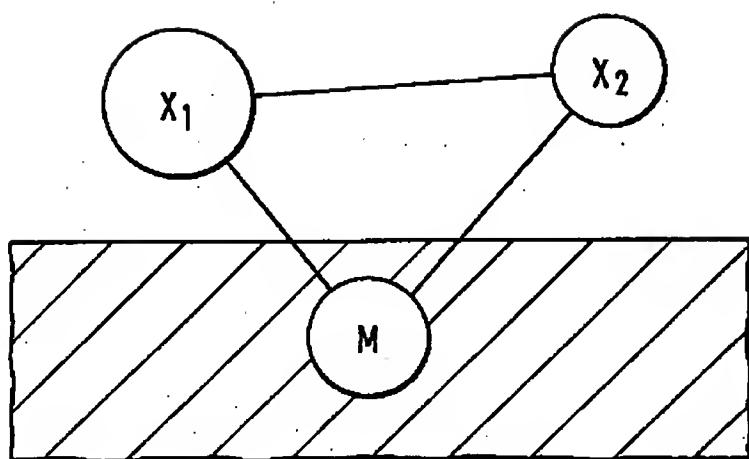
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Schritt der Ablagerung eines Metallfilms bei einer Substrattemperatur von 180 bis 260 Grad durchgeführt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Schritt der Ablagerung eines Metallfilms bei einer Substrattemperatur von 200 bis 220 Grad durchgeführt wird.

Hierzu 14 Seite(n) Zeichnungen

Fig. 1

(a)



(b)

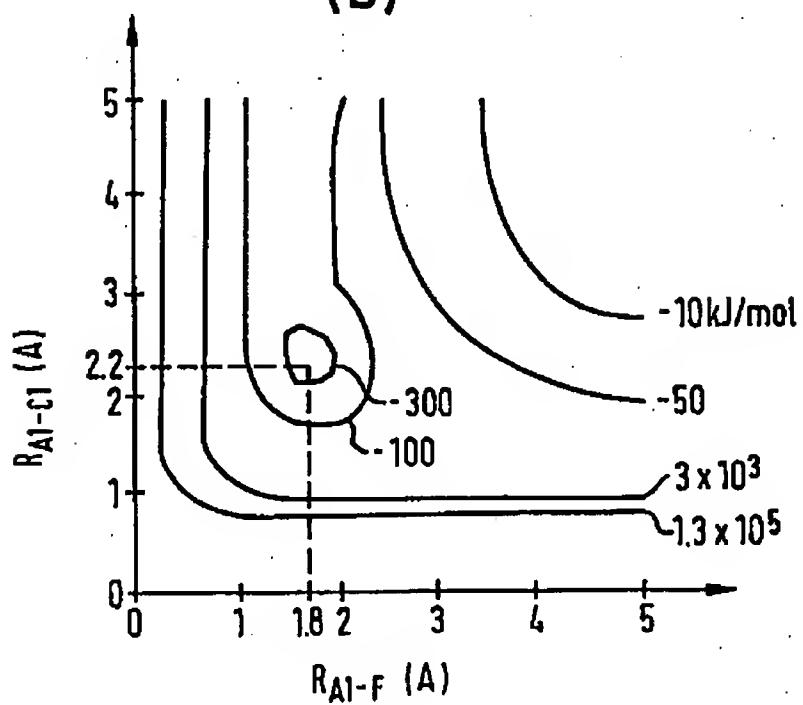


Fig. 2

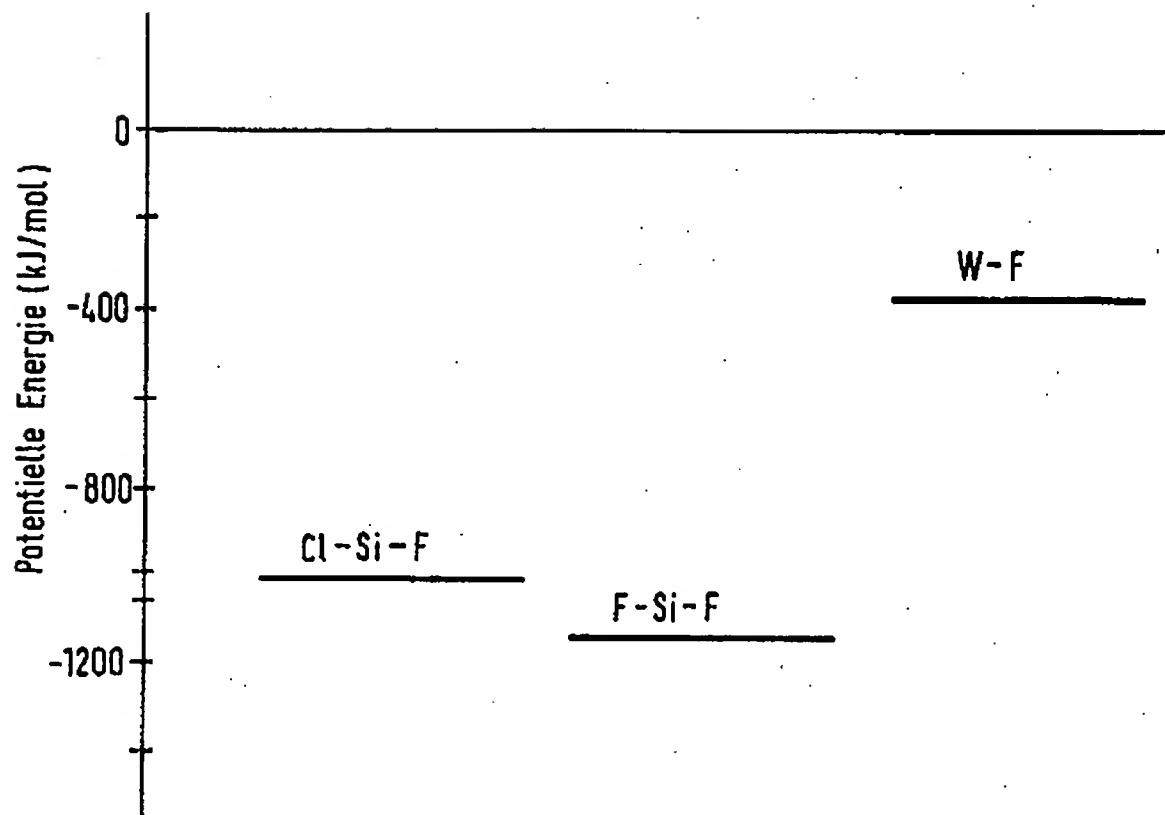


Fig. 3

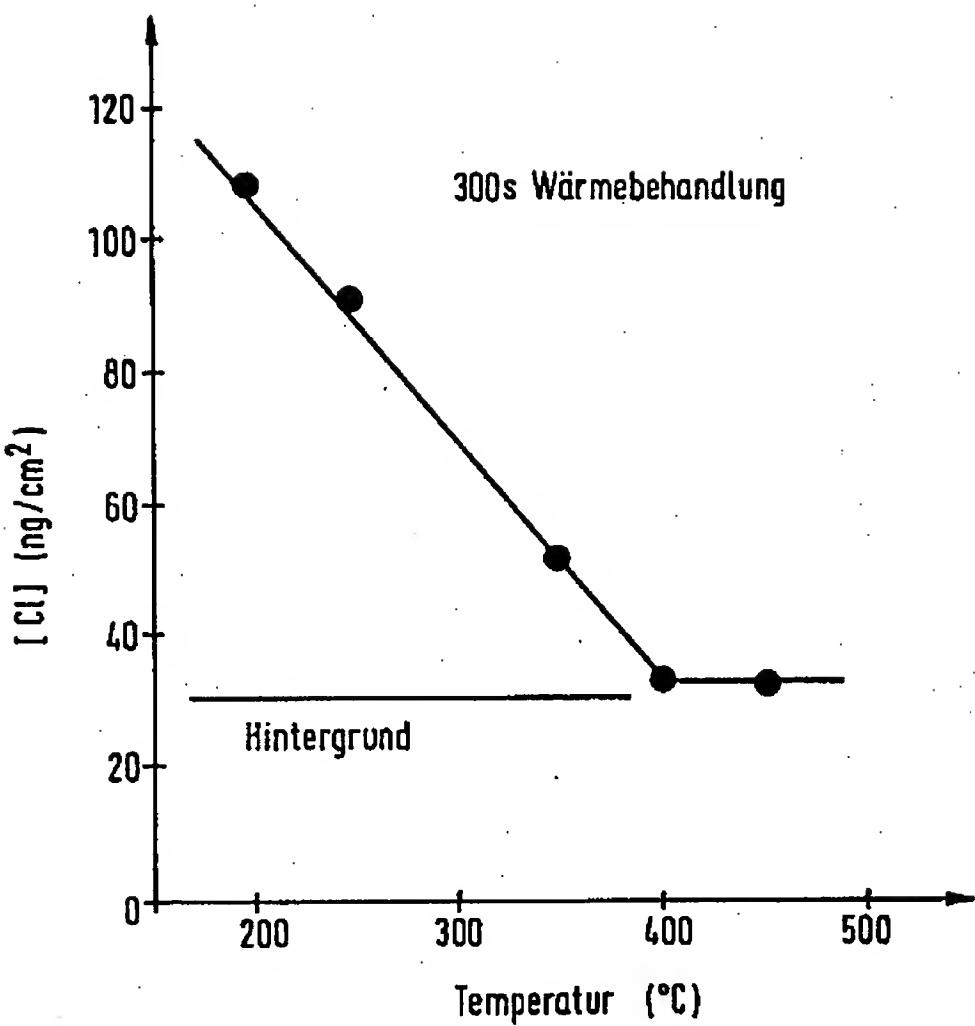


Fig. 4

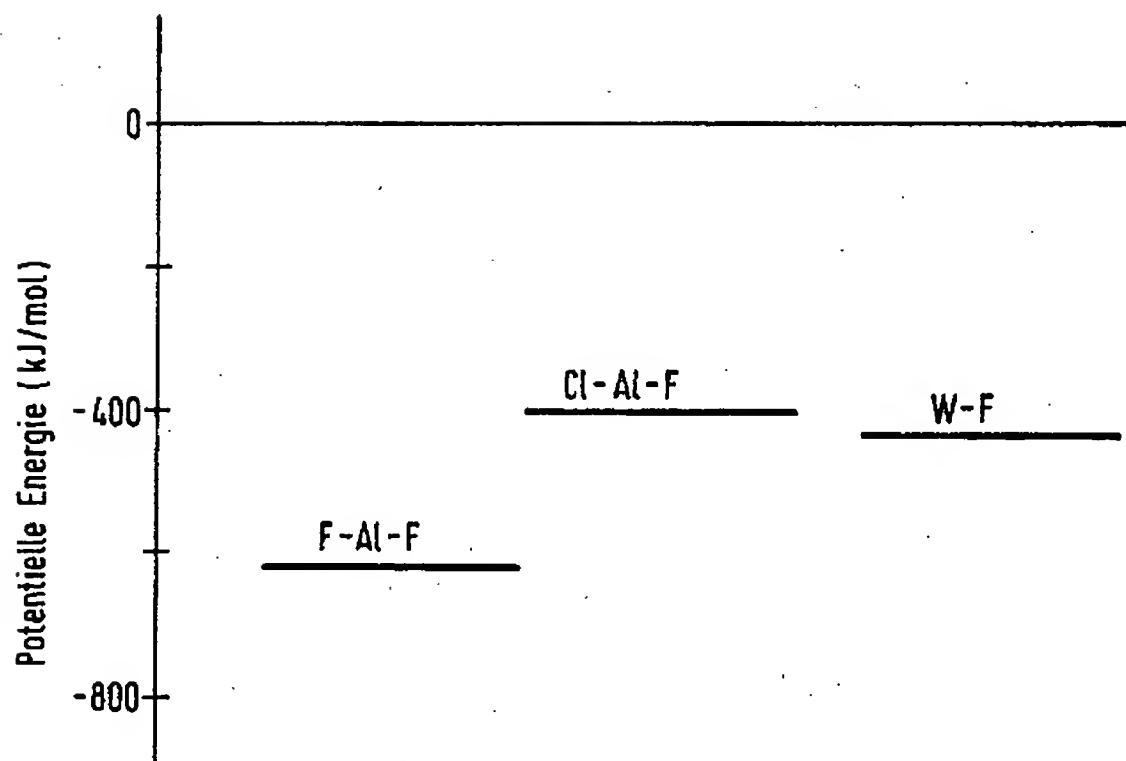
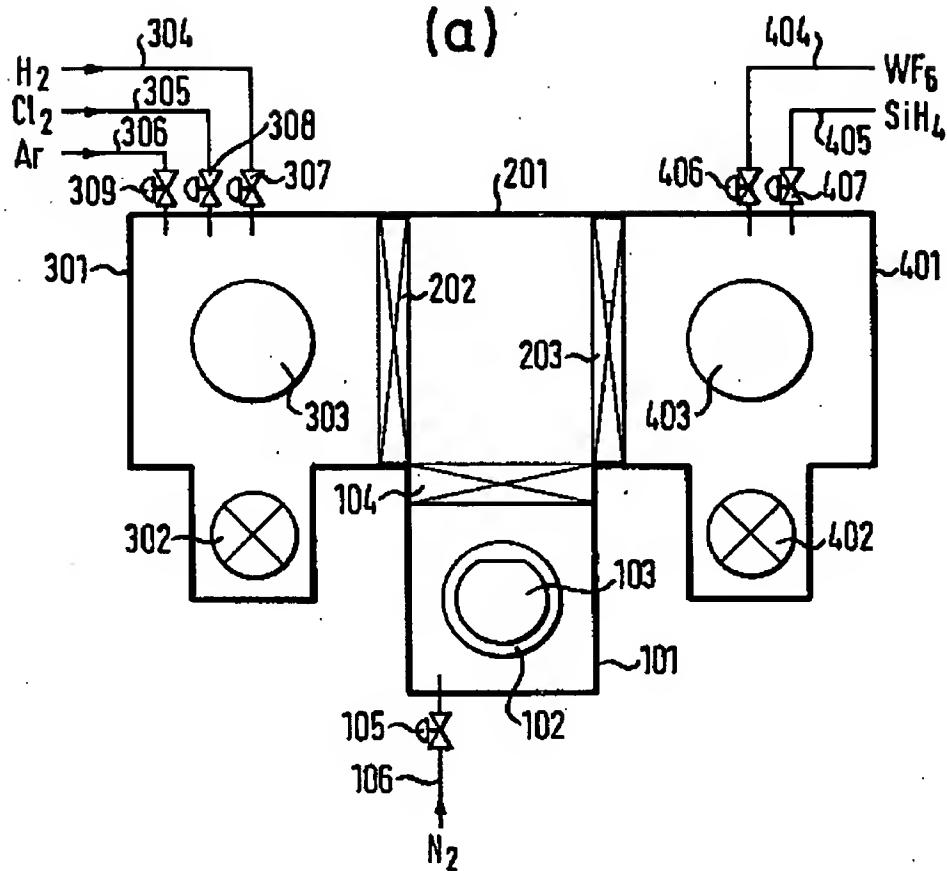


Fig. 5

(a)



(b)

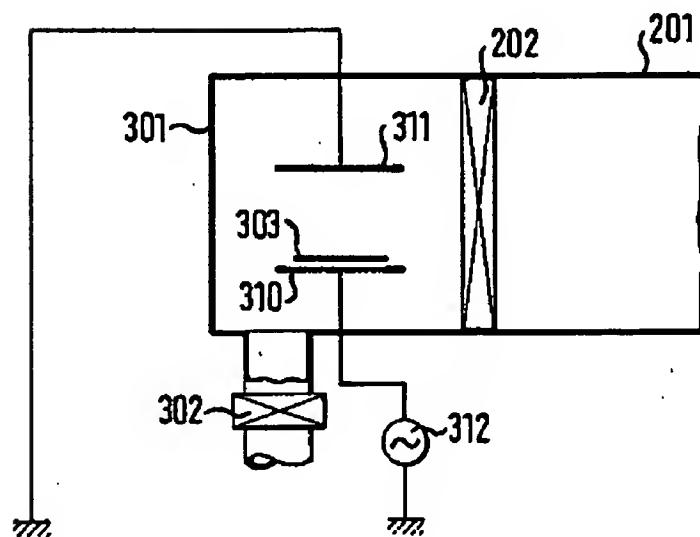
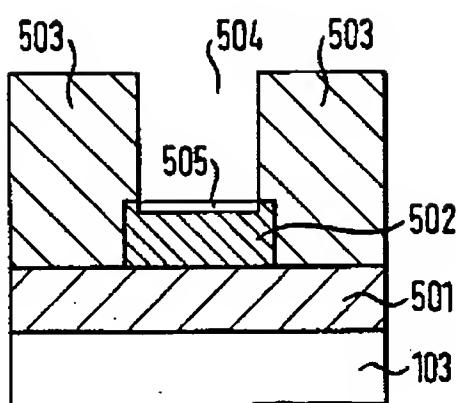
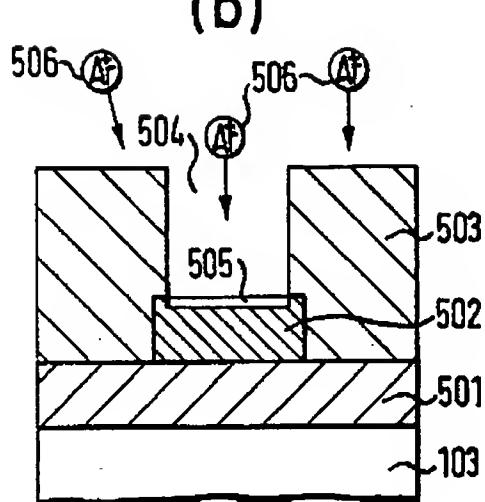


Fig. 6

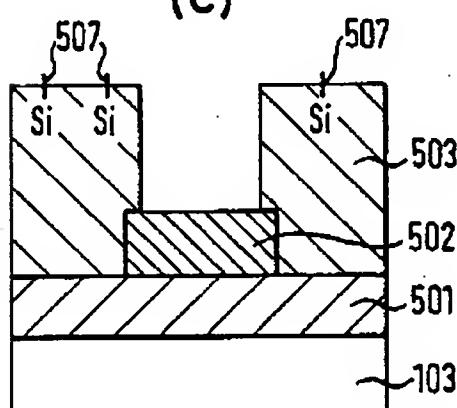
(a)



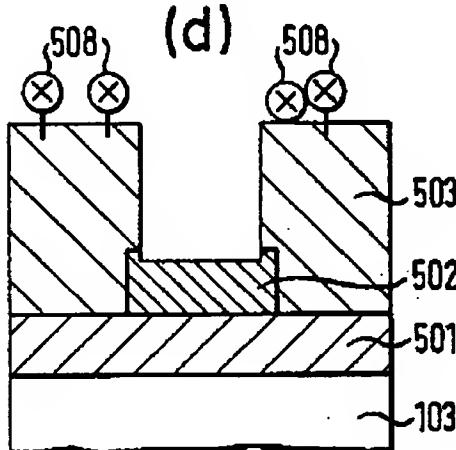
(b)



(c)



(d)



(e)

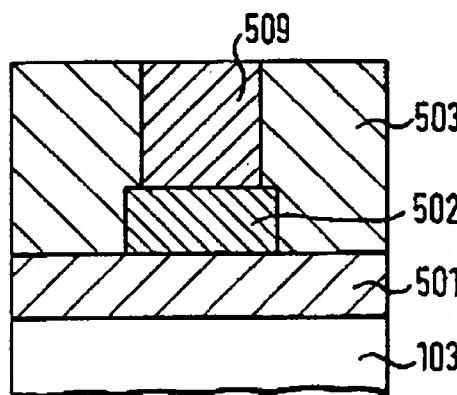


Fig. 7

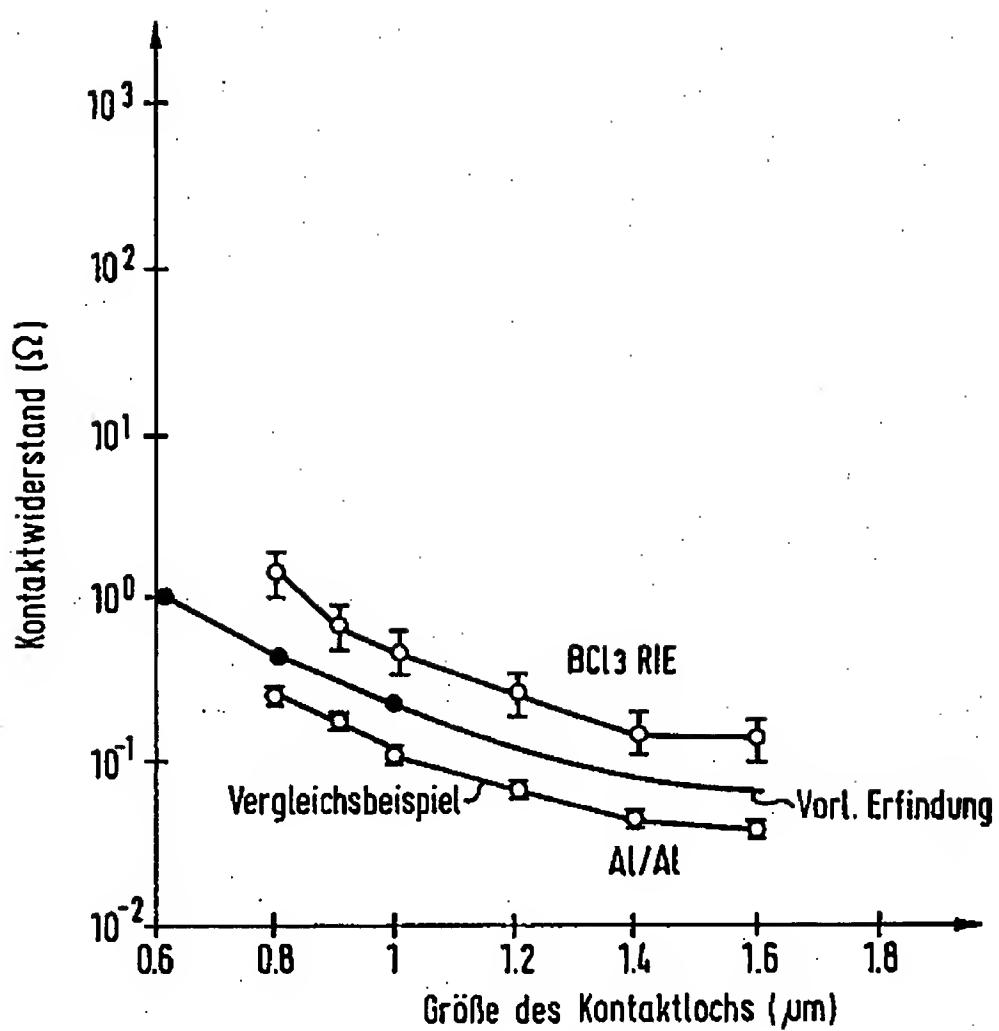


Fig. 8

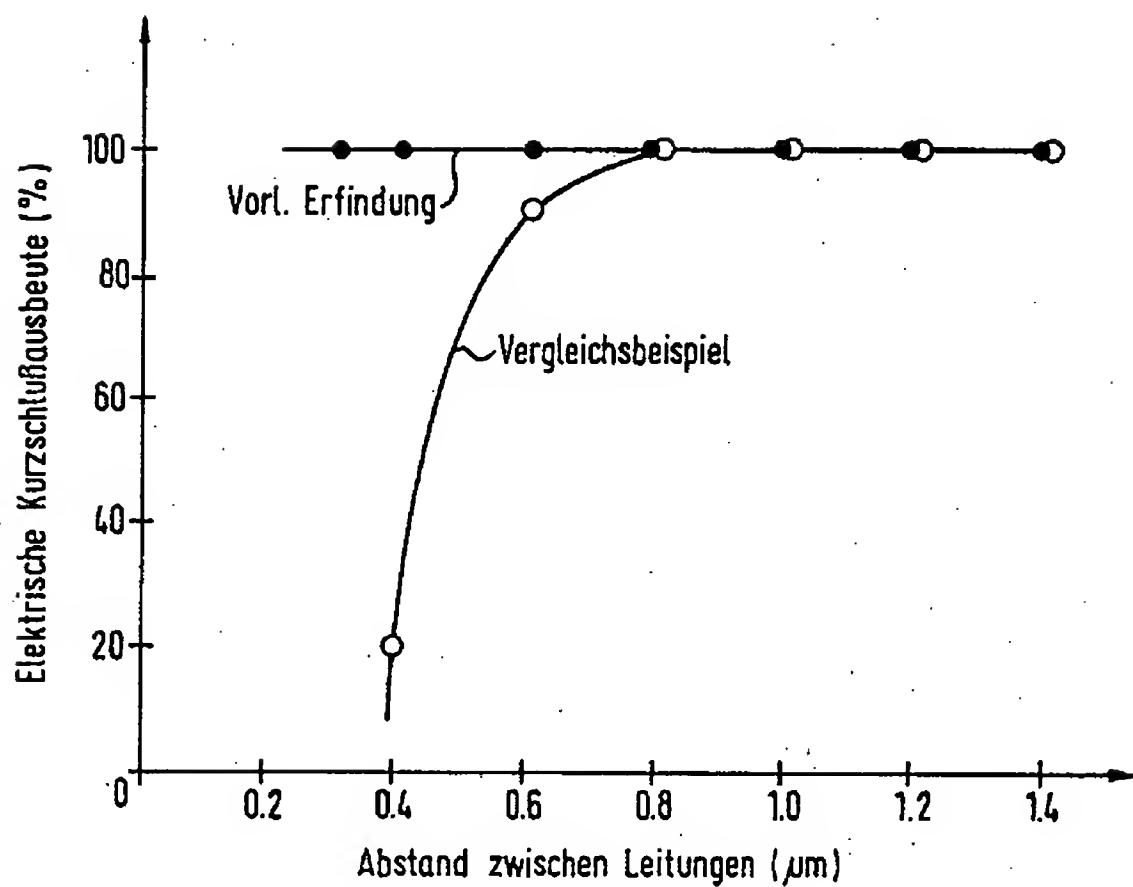
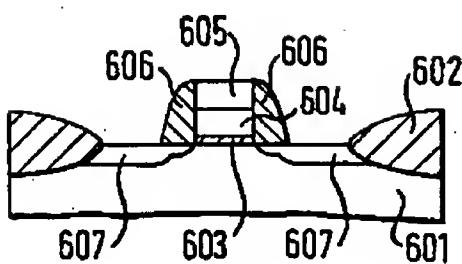
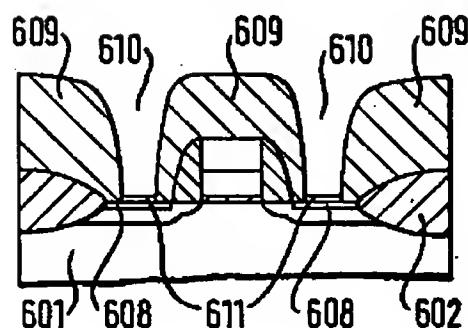


Fig. 9

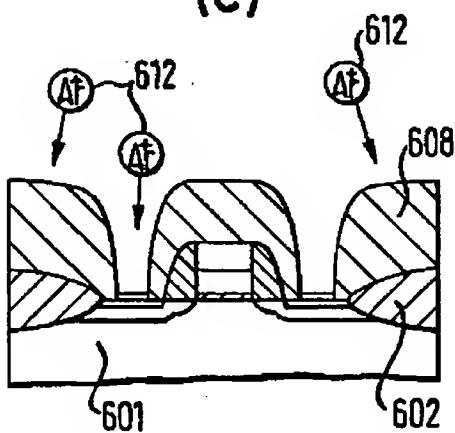
(a)



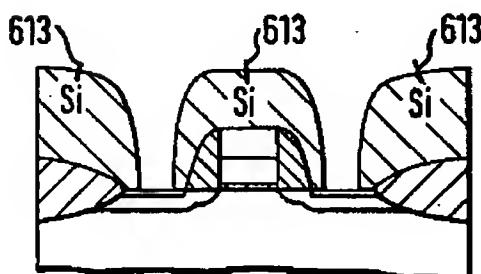
(b)



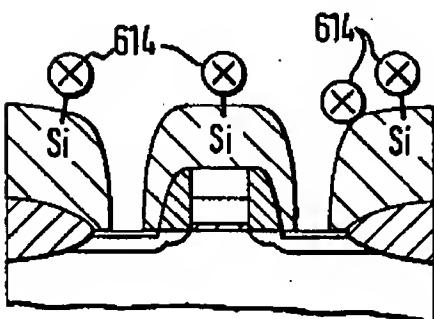
(c)



(d)



(e)



(f)

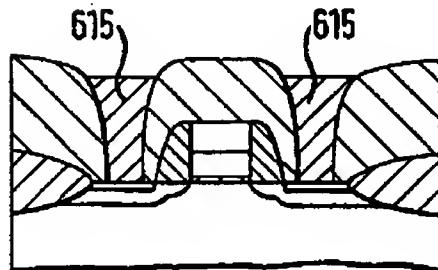


Fig. 10

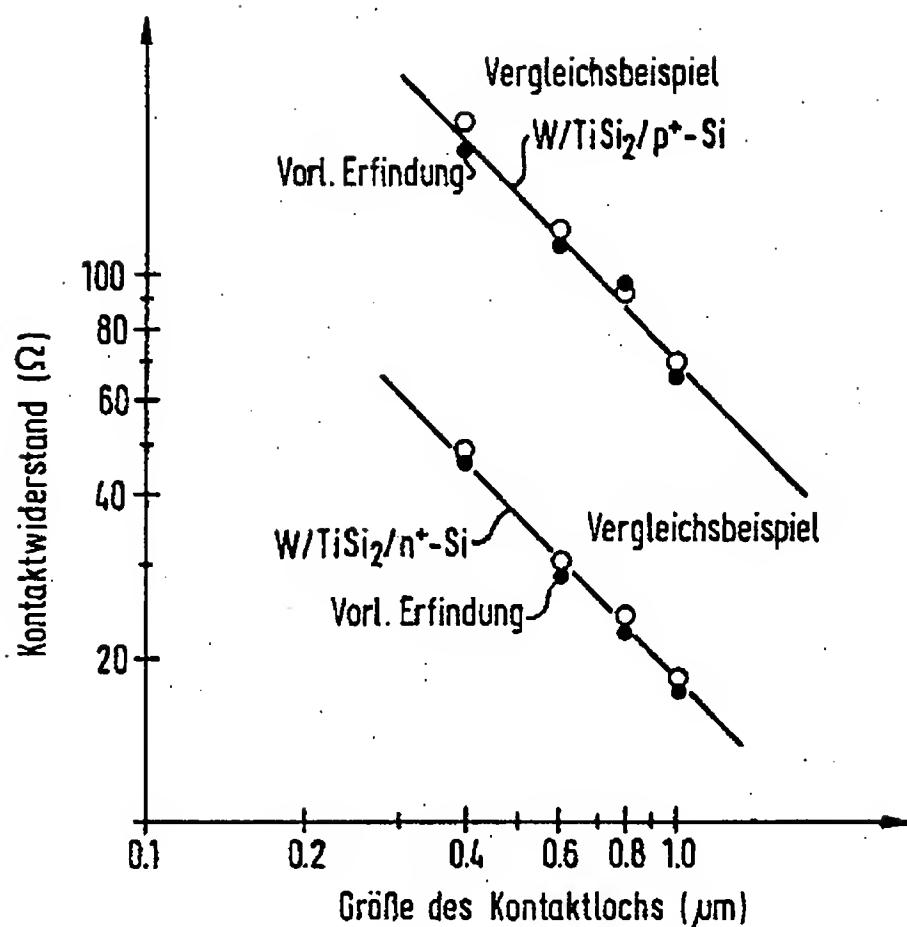


Fig. 11

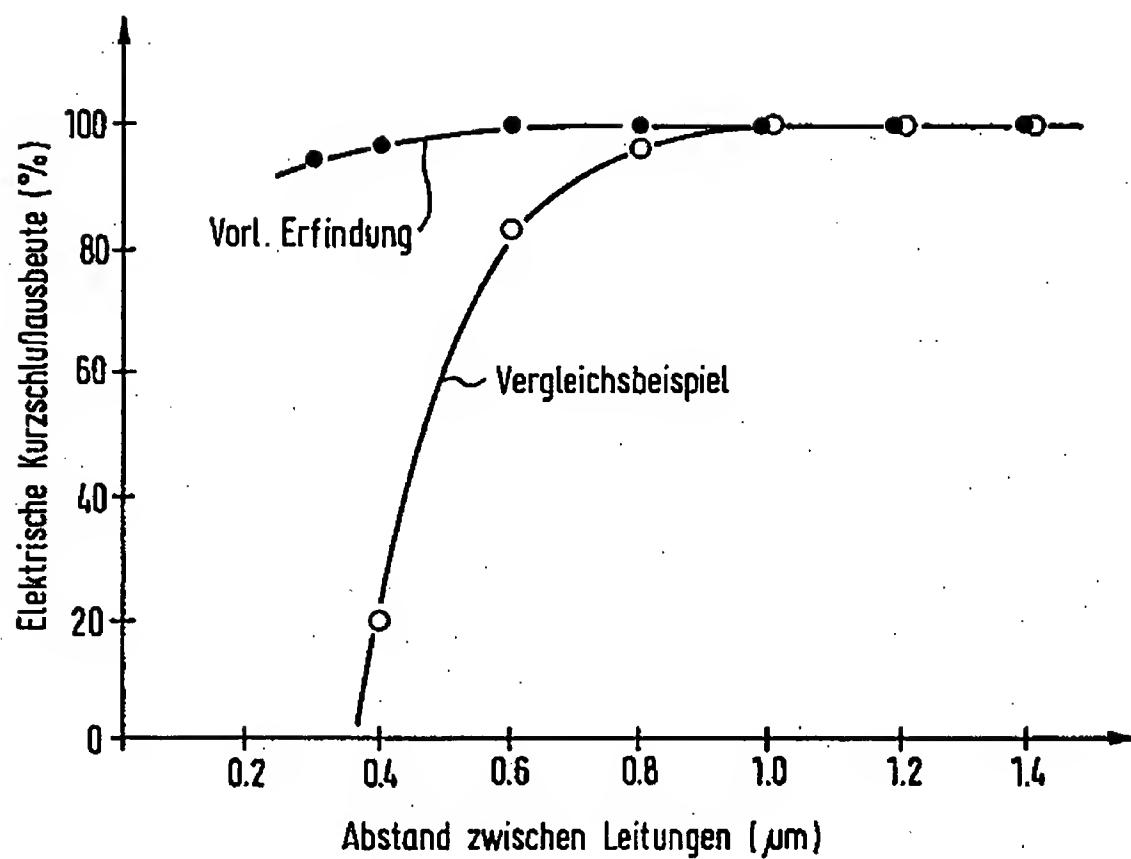


Fig. 12

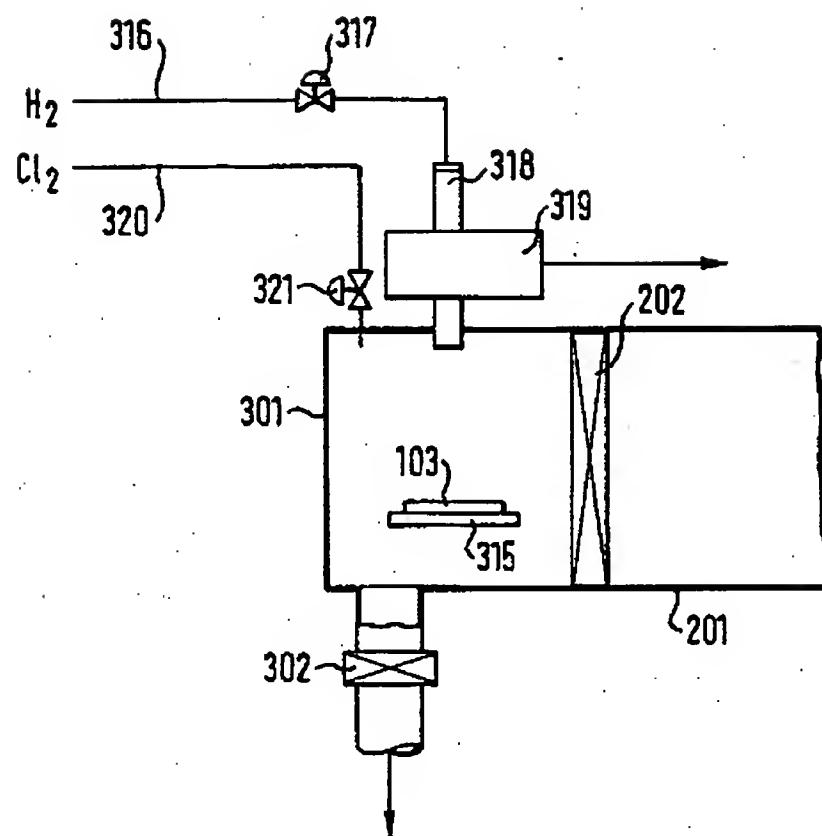
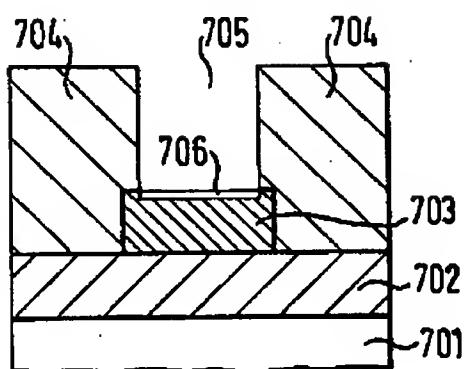
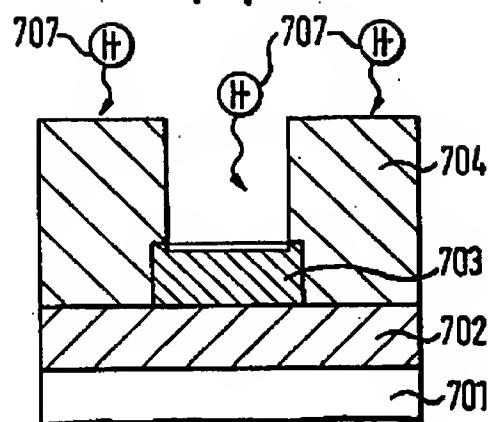


Fig. 13

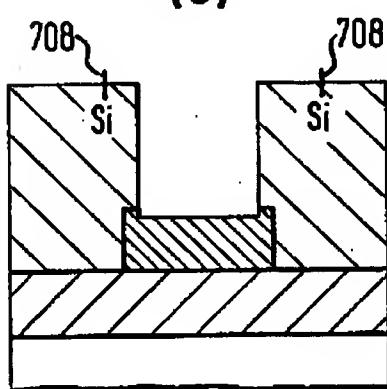
(a)



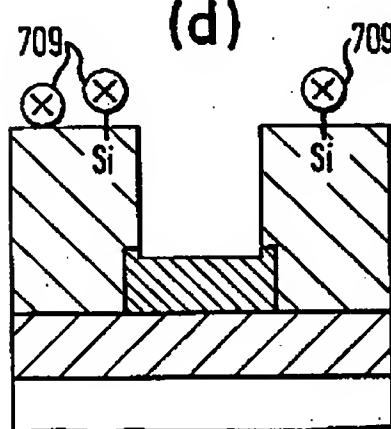
(b)



(c)



(d)



(e)

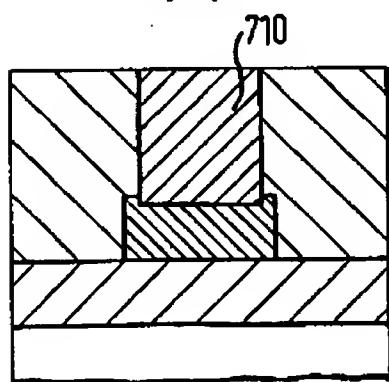
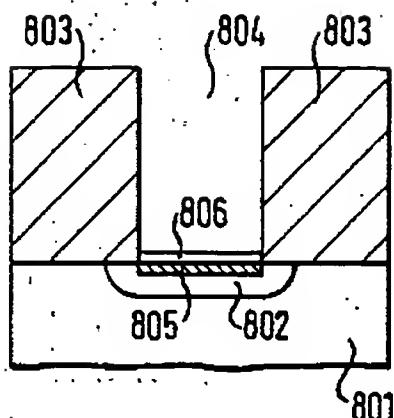
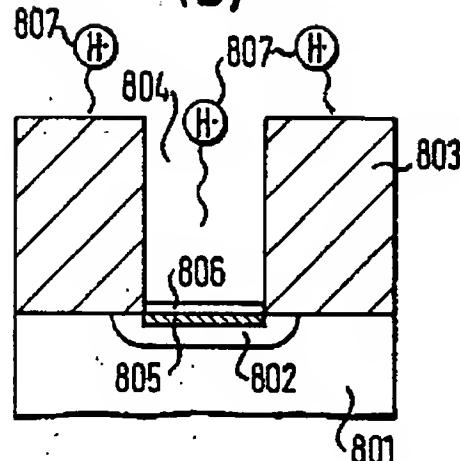


Fig. 14

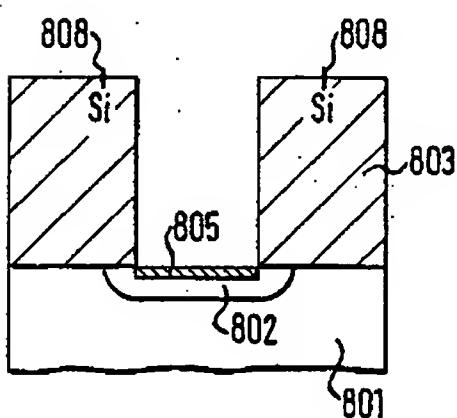
(a)



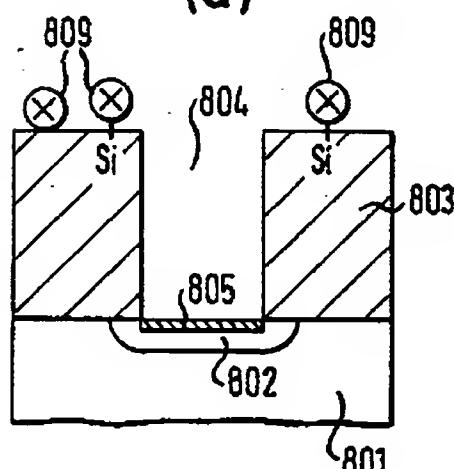
(b)



(c)



(d)



(e)

